

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA Y CIENCIA DE LOS
MATERIALES Y DEL TRANSPORTE**

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA

**MMCs de aluminio nanoestructurado obtenidos
mediante molienda en
flujo de amoníaco gaseoso**



EDUARDO SÁNCHEZ CABALLERO

Sevilla, diciembre de 2013

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

**ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR DE INGENIERÍA**

D. Jesús Cintas Físico y D. Juan Manuel Montes Martos, Profesores Titulares de Universidad del Área de Conocimiento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica e investigadores del Grupo de Investigación “Metalurgia e Ingeniería de los Materiales”, Ref. TEP-123, hacen constar que el trabajo realizado por D. Eduardo Sánchez Caballero, y presentado en esta memoria, se ha realizado bajo su supervisión y que, tras un examen detallado de la misma, AUTORIZAN su presentación a trámite como Tesis Doctoral bajo el título de “MMCS DE ALUMINIO NANOESTRUCTURADO OBTENIDOS MEDIANTE MOLIENDA EN FLUJO DE AMONIACO GASEOSO”.

Sevilla 13 de diciembre de 2013

Fdo.: Jesús Cintas Físico
Director de Tesis

Fdo.: Juan Manuel Montes Martos
Director de Tesis

Fdo.: Eduardo Sánchez Caballero
Doctorando

AGRADECIMIENTOS

Quisiera expresar mis más sinceros agradecimientos a mis padres y a mi hermana que siempre se han interesado por lo que hacía y me animaron para hacer la Tesis.

A mi director de Tesis el Dr. Jesús Cintas Físico por la oportunidad que me brindó y por todo lo que me ha enseñado.

Agradecer también la ayuda prestada a todos mis compañeros: Enrique, Marta, Eva, Isabel y Eduardo y en especial al personal del laboratorio, D^a Mercedes Sánchez, D. Jesús Pinto y D. José Miguel Madrid por el apoyo prestado en el laboratorio durante estos años y por su infinita paciencia conmigo.

También quiero darle las gracias a Artillo, Mariola, Jaime y María por visitarme durante mis meses de estancia.

RESUMEN

Es un hecho que la nanotecnología y, en general, los procesos relacionados con nanoestructuras, puede aportar soluciones novedosas en muy diversas aplicaciones de la actividad humana. De ahí el interés de la investigación y el desarrollo en este campo. Sin embargo, la obtención de materiales nanoestructurados es relativamente sencilla si se hace en cantidades pequeñas, pero es mucho menor el número de procesos que permiten obtener estos materiales en cantidades apropiadas a un consumo industrial masivo.

La finalidad principal de este estudio es la producción de piezas metálicas nanoestructuradas de base aluminio reforzadas por dispersión de nitruros de aluminio formados in situ. Esto se realizará mediante un procesado primario de molienda de alta energía para la obtención de polvos nanocompuestos de matriz aluminio, seguido de un procesado de consolidación pulvimetalúrgico (PM). La preparación del polvo nanocompuesto de base aluminio se hará por mecano-síntesis, moliendo polvo de Al comercial en una corriente de amoníaco gaseoso, mientras que la consolidación de los mismos se realizará mediante el proceso PM convencional de prensado uniaxial en frío seguido de sinterización. Se pretende que la presencia de fases cerámicas, como el nitruro de aluminio contengan, tras el sinterizado, el carácter nanoestructurado alcanzado por los polvos durante su molienda. Por tanto, la formación de nitruro de aluminio tiene una doble finalidad; por un lado contener el carácter nanoestructurado de la matriz de Al y, por otro, reforzarla para mejorar sus propiedades mecánicas.

Con objeto de evaluar la capacidad de incorporar N mediante la molienda en un flujo de NH_3 , así como determinar las variables adecuadas para el procesado primario, se han realizado moliendas a velocidades del rotor de 300 y 500 rpm y duración entre 1 y 5 horas. Los resultados obtenidos en los materiales sinterizados muestran una gran eficiencia del proceso para formar in-situ cantidades importantes de nitruro de aluminio (AlN). En este sentido, se ha tratado de controlar la cantidad de refuerzo formado para así poder adecuar la respuesta mecánica de los compactos fabricados. Para ello, se ha evaluado el efecto que tiene el uso de una atmósfera combinada de vacío y flujo de amoníaco sobre las características de los materiales

obtenidos, prestando además atención a la influencia que tiene el orden de empleo de estas atmósferas en la cantidad de nitruros sintetizados. Con toda la información adquirida a raíz de dichas experiencias, y con el objeto de limitar el uso de amoníaco, se desarrollaron moliendas en vacío en las cuales se intercaló un flujo de dicho gas, pero tan sólo durante un breve periodo de tiempo, comprendido entre 3 y 20 minutos. Los compactos del polvo así obtenido presentan un excelente nivel de densificación y un buen comportamiento mecánico.

Por último, y aprovechando la gran efectividad del proceso para descomponer, a temperatura ambiente, el NH_3 gaseoso e introducir N en la red de Al, se han realizado experiencias destinadas a la nitruración completa del polvo de aluminio. Así se ha conseguido sintetizar AlN mediante nitruración directa por reacción del aluminio con el nitrógeno procedente de la atmósfera de amoníaco empleada.

OBJETIVOS

El principal objetivo de esta investigación es producir piezas metálicas nanoestructuradas de base aluminio reforzadas por dispersión de nitruros de aluminio formados in-situ.

Para ello se molerá polvo de aluminio en un molino de alta energía bajo un flujo continuo de amoníaco gaseoso. El primer objetivo será determinar la influencia de las condiciones de molienda en las características de las muestras de polvo obtenidas, así como en la cantidad de segundas fases formadas. A continuación, se tratará de controlar los diferentes parámetros a fin de mejorar las propiedades mecánicas de los compactos fabricados a partir de los diferentes polvos. A este respecto, se pretenderá optimizar las condiciones de moliendas que permitan alcanzar las propiedades mecánicas deseadas.

Finalmente, y como objetivo adicional se pretende conseguir la nitruración completa del polvo de aluminio.

ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN	17
2	BASES TEÓRICAS.....	25
2.1	ALUMINIO Y SUS ALEACIONES	27
2.1.1	REVISIÓN HISTÓRICA	27
2.1.2	PRODUCCIÓN DE ALUMINIO.....	28
2.1.2.1	PROCESO BAYER	28
2.1.2.2	PROCESO HALL-HÉROULT	29
2.1.3	METALURGIA DEL ALUMINIO.....	30
2.1.3.1	ALEACIONES PARA FUNDICIÓN.....	30
2.1.3.2	ALEACIONES PARA FORJA.....	31
2.1.4	PROPIEDADES MECÁNICAS DEL ALUMINIO Y SUS ALEACIONES	33
2.2	PULVIMETALURGIA.....	34
2.2.1	PRODUCCIÓN DEL POLVO METÁLICO	36
2.2.1.1	MÉTODOS QUÍMICOS.....	36
2.2.1.2	MÉTODOS FÍSICOS	37
2.2.1.3	MÉTODOS MECÁNICOS.....	39
2.2.2	ETAPAS DEL PROCESADO PULVIMETALÚRGICO.....	40
2.2.2.1	ETAPAS PRIMARIAS.....	40
2.2.2.2	ETAPAS SECUNDARIAS.....	41
2.3	MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ METÁLICA.....	44

2.3.1	MMC's DE BASE ALUMINIO	46
2.3.2	SÍNTESIS DE MMC's POR VÍA PULVIMETALÚRGICA.....	47
2.3.3	PARTÍCULAS REFORZANTES NANOMÉTRICAS	47
2.4	ALEADO MECÁNICO	49
2.4.1	FUNDAMENTOS	49
2.4.2	VARIABLES DEL PROCESO	51
2.4.3	APLICACIONES	59
2.4.3.1	SÍNTESIS DE MATERIALES NANOCRISTALINOS	60
2.4.3.2	SÍNTESIS MECANOQUÍMICA O MECANOSÍNTESIS	61
2.4.3.3	SÍNTESIS DE INTERMETÁLICOS.....	63
2.4.3.4	SÍNTESIS DE SOLUCIONES SÓLIDAS SOBRESATURADAS	63
2.4.3.5	SÍNTESIS DE ALEACIONES REFORZADAS POR DISPERSIÓN	65
2.4.3.6	SÍNTESIS DE ALEACIONES METAESTABLES	66
2.4.4	MECANISMOS DE ENDURECIMIENTO	68
2.4.4.1	ENDURECIMIENTO POR PARTÍCULAS DE SEGUNDAS FASES.....	69
2.4.4.2	ENDURECIMIENTO POR SOLUCIÓN SÓLIDA	72
2.4.4.3	REFORZAMIENTO POR AFINO DE GRANO	73
2.5	PRENSADO DE LOS POLVOS	75
2.6	SINTERIZACIÓN.....	78
2.6.1	MÉTODOS DE SINTERIZACIÓN	78
2.6.2	FUERZA MOTRIZ DE LA SINTERIZACIÓN	80
2.7	MECANISMOS DE NITRURACIÓN	84
2.7.1	INTRODUCCIÓN.....	84

2.7.2	PROCESOS COMERCIALES DE SÍNTESIS DE NITRURO DE ALUMINIO	85
2.7.3	MÉTODOS DE SÍNTESIS DE NITRURO DE ALUMINIO A ESCALA DE LABORATORIO.....	87
2.7.3.1	REDUCCIÓN CARBOTERMAL	88
2.7.3.2	REDUCCIÓN Y NITRURACIÓN DE ALÚMINA.....	90
2.7.3.3	NITRURACIÓN DIRECTA.....	90
2.7.3.4	NITRURACIÓN FLOTANTE	91
2.7.3.4.1	Nitrógeno Gaseoso	92
2.7.3.4.2	En una Mezcla Gaseosa de Nitrógeno y Amoníaco	92
2.7.3.5	REACCIONES DE AUTO-PROPAGACIÓN DE ALTA TEMPERATURA.....	93
2.7.3.6	DEPOSICIÓN QUÍMICA EN FASE VAPOR.....	93
2.7.3.7	SÍNTESIS EN FASE VAPOR.....	95
2.7.3.8	PRECURSORES ORGANOMETÁLICOS O POLIMÉRICOS	97
3	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	101
3.1	PROCESADO PRIMARIO: MOLIENDA MECÁNICA.....	103
3.2	LIMPIEZA DE UTENSILIOS TRAS LA MOLIENDA.....	107
3.2.1	LIMPIEZA QUÍMICA	107
3.2.2	LIMPIEZA MECÁNICA	107
3.3	CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL EN FORMA DE POLVO	108
3.3.1	MUESTREO DE LOS POLVOS	108
3.3.2	FLUIDIMETRÍA.....	108
3.3.3	MEDIDAS DE DENSIDAD EN LOS POLVOS.....	109

3.3.3.1	DENSIDAD APARENTE	109
3.3.3.2	DENSIDAD DE GOLPEO	110
3.3.3.3	DENSIDAD ABSOLUTA.....	111
3.3.3.4	DENSIDAD RELATIVA	114
3.3.4	GRANULOMETRÍA	114
3.3.5	COMPRESIBILIDAD	116
3.3.6	CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DEL POLVO ..	117
3.3.6.1	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	117
3.3.6.2	DIFRACCIÓN DE RAYOS X	118
3.4	PROCESADO SECUNDARIO: PRENSADO Y SINTERIZACIÓN.....	121
3.4.1	PRENSADO EN FRIO.....	121
3.4.2	SINTERIZACIÓN.....	122
3.5	CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPACTOS.....	125
3.5.1	DENSIDAD.....	125
3.5.1.1	DENSIDAD APARENTE	125
3.5.1.2	DENSIDAD ABSOLUTA.....	125
3.5.1.3	DENSIDAD RELATIVA	126
3.5.2	DUREZA BRINELL	126
3.5.3	ENSAYO DE TRACCIÓN	127
3.5.4	CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL.....	129
3.5.4.1	MICROSCOPIA ÓPTICA.....	129
3.5.4.2	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	130
3.5.4.3	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.....	131
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	133

4.1	ANTECEDENTES	135
4.2	DESIGNACIÓN DE LAS MUESTRAS	137
4.3	MATERIALES DE PARTIDA	139
4.3.1	ALUMINIO	139
4.3.2	COBRE	141
4.3.3	CERA ORGÁNICA	142
4.3.4	AMONIACO	143
4.4	MOLIENDA EN FLUJO CONTINUO DE AMONIACO	145
4.4.1	GRANULOMETRÍA	145
4.4.2	MORFOLOGÍA.....	148
4.4.3	ENSAYOS DE COMPRESIBILIDAD	150
4.4.4	DIFRACCIÓN DE RAYOS X	152
4.4.5	CONSOLIDACIÓN DE LOS POLVOS	155
4.4.5.1	SERIE DE POLVOS ALEADOS A 300 RPM.....	155
4.4.5.2	SERIE DE POLVOS ALEADOS A 500 RPM.....	156
4.4.5.3	SINTERIZACIÓN DE LAS PROBETAS	157
4.4.6	RUTA ALTERNATIVA DE CONSOLIDACIÓN	158
4.4.6.1	RECOCIDO DE DESGASIFICACIÓN	158
4.4.6.2	ADICIÓN DE COBRE	160
4.4.7	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN	162
4.5	MOLIENDA EN ATMÓSFERA COMBINADA DE VACÍO Y FLUJO DE AMONIACO	166
4.5.1	EFFECTO DEL ORDEN DE EMPLEO DE VACÍO Y FLUJO DE AMONIACO	166
4.5.1.1	GRANULOMETRÍA.....	166

4.5.1.2	MORFOLOGÍA	168
4.5.1.3	ENSAYOS DE COMPRESIBILIDAD	170
4.5.1.4	DIFRACCIÓN DE RAYOS X	171
4.5.2	EFFECTO DEL TIEMPO DE FLUJO EN MOLIENDAS EN VACÍO SEGUIDO DE FLUJO DE AMONIACO	174
4.5.2.1	GRANULOMETRÍA	174
4.5.2.2	MORFOLOGÍA	176
4.5.2.3	DENSIDAD APARENTE Y DE GOLPEO	178
4.5.2.4	CURVAS DE COMPRESIBILIDAD	180
4.5.2.5	DIFRACCIÓN DE RAYOS X	182
4.5.2.6	PROPIEDADES MECÁNICAS	184
4.5.2.7	EFFECTO DE LA ADICIÓN DE COBRE	190
4.6	ATMÓSFERA COMBINADA DE VACÍO Y FLUJOS CORTOS DE AMONIACO	193
4.6.1	GRANULOMETRÍA	195
4.6.2	MORFOLOGÍA	197
4.6.3	CURVAS DE COMPRESIBILIDAD	198
4.6.4	DIFRACCIÓN DE RAYOS X	199
4.6.5	PROPIEDADES MECÁNICAS	200
4.7	NITRURACIÓN DE POLVO DE ALUMINIO MEDIANTE ALEADO MECÁNICO BAJO UN FLUJO CONTINUO DE AMONIACO	205
4.7.1	GRANULOMETRÍA Y MORFOLOGÍA	205
4.7.2	CURVAS DE COMPRESIBILIDAD	208
4.7.3	DIFRACCIÓN DE RAYOS X	209
4.7.4	MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN	211
5	CONCLUSIONES	213

5.1	MOLIENDAS EN FLUJO CONTINUO DE AMONIACO.....	215
5.2	MOLIENDAS EN ATMÓSFERA COMBINADA EN VACÍO Y FLUJO DE AMONIACO	216
5.3	EMPLEO DE FLUJOS CORTOS DE AMONIACO	217
5.4	EMPLEO DE FLUJO CONTINUO DE LARGA DURACIÓN	218
6	BIBLIOGRAFÍA	218

CAPÍTULO 1

Introducción

1 INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la investigación en el campo de los materiales nanoestructurados ha crecido de forma extraordinaria [1-3]. El potencial de mejora en las propiedades mecánicas, por reducción del tamaño de grano hasta el orden de nanómetros, resaltado en el trabajo clásico de Gleiter [4], ha sido demostrado en años sucesivos por diversos investigadores [5-8]. La mayoría de las investigaciones han dado lugar a la producción de materiales de tamaño de grano nanométrico (<100 nm) en forma de películas delgadas o en cantidades sumamente pequeñas. Por ello, la validez de los parámetros mecánicos medidos son cuestionables; por ejemplo, pocos datos se han presentado sobre propiedades de tracción, debido a la dificultad de preparar probetas para este tipo de ensayos con pequeñas cantidades de polvos nanocristalinos [9]. En consecuencia, se necesitan técnicas para fabricar cantidades considerables de materiales nanocristalinos, y procesos capaces de obtener con ellos piezas lo suficientemente grandes para ser utilizadas en aplicaciones ingenieriles [10]. Una dificultad añadida es la consolidación de los polvos nanocristalinos para formar piezas, ya que el uso de temperaturas altas puede destruir la nanoestructura, por la tendencia natural al crecimiento del tamaño de grano [11,12]. En el caso de polvos metálicos nanocristalinos, esta dificultad puede mitigarse empleando polvos reforzados por dispersión de segundas fases refractarias.

La *molienda de alta energía*, también llamada *molienda mecánica* o *aleado mecánico* [13-15], es una técnica que permite obtener materiales con estructura nanocristalina en cantidades notables. El aleado mecánico es un proceso de molienda de alta energía para la obtención de polvos con una fina microestructura controlada. La molienda de los polvos metálicos se hace, generalmente, en presencia de un agente controlador del proceso (ACP), que suele ser grafito, o una sustancia orgánica. El proceso de aleado mecánico, empleado inicialmente para las superaleaciones de níquel [16], se ha extendido a otros metales como el aluminio [17,18]. El procesado en molino de alta energía es capaz de producir, eventualmente con la colaboración de tratamientos térmicos posteriores, una fina dispersión de

segundas fases, en virtud de reacciones entre el polvo y su medio; es decir, el ACP y la atmósfera del molino. Por ello, algunos autores [19] han designado el proceso de aleado mecánico como molienda reactiva (*reactive milling*).

Tradicionalmente, en el campo de la pulvimetalurgia, el aluminio se ha reforzado con una diversidad de compuestos, añadidos directamente, como alúmina, carburo de silicio, carburo de titanio y otros [20-22]. Sin embargo, trabajos previos han demostrado que el reforzamiento de los polvos de aluminio es más efectivo cuando se provoca la aparición de dichos dispersoides a través de reacción directa del aluminio con su medio, antes que por un simple mezclado de aluminio con compuestos cerámicos [23-25].

Desde el punto de vista estructural, el carácter nanocrystalino de los polvos de aluminio aleado mecánicamente ha sido comprobado por diversos autores [26-30]. Así, en trabajos previos [31-32], se determinó en nuestro Laboratorio que el tamaño medio de las cristalitos de aluminio era de unos 30 nm, y que permanecían estables con el calentamiento hasta 500 °C. La tendencia al crecimiento de grano se ha controlado mediante un elevado reforzamiento por dispersión de los polvos de aluminio, y para ello se han empleado porcentajes altos de ACP combinados con el uso, como atmósfera de molienda, de amoníaco gaseoso confinado. El aluminio reacciona con facilidad con elementos tales como el C, O, N e H, lo que se traduce en dificultades en su procesamiento tradicional. Sin embargo, esta reactividad puede aprovecharse positivamente para formar diversas fases finamente dispersas en la matriz, que actúen como agentes reforzantes y no fragilizantes, dando compuestos tales como óxidos (Al_2O_3), carburos (Al_4C_3), oxinitruros y oxicarbonitruros de aluminio [33]. En cuanto al hidrógeno, el aluminio también forma con facilidad hidruros, que son frágiles, pero que se descomponen fácilmente con el calentamiento, formándose hidrógeno, que se evacua durante la sinterización de los compactos [33,34]. Las propiedades mecánicas obtenidas en los materiales preparados, por prensado y sinterización, a partir de estos polvos resultan muy notables, alcanzando una resistencia media a tracción de 550 MPa. Además, la fina dispersión de fases cerámicas permite que el material mantenga unas buenas propiedades mecánicas a elevada temperatura. Concretamente, la resistencia a la

tracción a 250°C es de 320 MPa, es decir, más de 4 veces la del aluminio pulvimetalúrgico a temperatura ambiente [33]. Para valorar la importancia de estos resultados, debe recordarse que la resistencia a la tracción, a 250°C, de las aleaciones aeronáuticas comerciales más resistentes, tal como la AW-7075-T6, es de solamente 75 MPa, frente a los 320 MPa conseguida con el material desarrollado.

En el material anteriormente mencionado, el refuerzo del aluminio se conseguía, en gran medida, mediante la dispersión de oxinitruros y oxicarbonitruros de aluminio nanométricos formados a partir de la descomposición de la cera usada como ACP y del amoníaco gaseoso confinado presentes en la molienda. No obstante, no se ha detectado, en ningún caso, una cantidad apreciable de nitruro de aluminio (AlN). Y es que la síntesis de un material tan apreciado como el AlN no es para nada sencilla [35,36]. Industrialmente hay, principalmente dos métodos de obtención de AlN:

- Reacción directa del metal con nitrógeno gaseoso. La reacción que gobierna el proceso es $2\text{Al} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{AlN}$, habiéndose descrito diversas formas de llevar a cabo esta síntesis, como por ejemplo las recogidas en las patentes US4612045 y EP1310455, o en un reciente trabajo de Kent et al. [37].
- Reducción del óxido metálico mediante carbón, y la simultánea nitruración del metal reducido. Un ejemplo de obtención de AlN por este método, es el propuesto en la patente US4618592. La técnica consiste en hacer reaccionar alúmina con grafito y nitrógeno, según la reacción $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{AlN} + 3\text{CO}$. Dicho método tiene el inconveniente de que para producir la reducción de la alúmina por el grafito se necesitan tiempos largos y temperaturas muy elevadas (1700-1900 °C)

Otro proceso menos habitual para obtener AlN, según US3128153, se basa en hacer reaccionar cloruro de aluminio y amoníaco en estado gaseoso, de acuerdo con la reacción $\text{AlCl}_3 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{AlN} + 3\text{NH}_4\text{Cl}$. En este caso, dados los bajos niveles de

pureza del cloruro de aluminio comercial, se hace necesario someterlo a un proceso de purificación previo a su reacción con amoníaco. Un inconveniente añadido de este método es la eliminación del cloruro amonio (NH_4Cl).

La nitruración directa del aluminio tiene la ventaja de que es fácil de realizar, colocando Al puro en una corriente de N_2 . No obstante, para esto es necesario calentar el aluminio a temperaturas entre 1000 y 2000 °C, e incluso usar presiones de N_2 del orden de 1 GPa [38]. Más aún, a fin de completar la reacción, es preciso llevar a cabo, alternativamente, etapas de nitruración y pulverización del nitruro de aluminio resultante. Sin embargo, la dureza de este material cerámico dificulta su pulverización, requiriendo de una serie de etapas previas para conseguirlo. Como consecuencia de esto se elevan notablemente los costes de producción, generándose un importante encarecimiento del producto.

Experiencias previas llevadas a cabo en nuestro Grupo, han permitido constatar que es posible obtener piezas nanocristalinas de base aluminio reforzado por AlN, mediante un sencillo procesado. Consistirá, inicialmente, en una molienda, de corta duración, de polvo de aluminio en una corriente de amoníaco gaseoso (la gran ventaja de este método, con respecto a los anteriormente mencionados, es que la formación de AlN se realiza a temperatura y presión ambiental). En segundo lugar, los polvos serán consolidados mediante un ciclo simple de prensado uniaxial en frío seguido de sinterización en vacío.

Por tanto, se pretende fabricar materiales nanoestructurados de base aluminio, reforzados por dispersión de fases nanocristalinas formadas in situ. El empleo de una corriente de amoníaco gaseoso permitirá reducir los tiempos de molienda frente a las llevadas a cabo en atmósfera confinada. Además, en este caso, el refuerzo principal de la matriz de aluminio sea por la formación de AlN nanocristalino. No se descarta, en este punto de la investigación, poder encontrar las variables de procesado adecuadas para incluso llegar a transformar completamente el Al en AlN. En resumen, se propone un procedimiento de obtención de piezas de materiales nanocristalinos de base aluminio (masivos) reforzados por dispersión de nitruros formados in situ. Se obtendrán mediante molienda mecánica de polvo de aluminio en una corriente de amoníaco gaseoso y posterior consolidación de los mismos por

prensado uniaxial en frío y sinterización. La investigación está encaminada a posibilitar la futura fabricación de estos materiales a escala industrial, ya que (a) se pueden obtener grandes cantidades de polvo de aluminio con estructura nanocrystalina por molienda de alta energía (a título de ejemplo, la empresa *Union Process* ofrece molinos comerciales de hasta 10.000 kg de carga) y (b) el procedimiento de consolidación pulvimetalúrgica convencional (prensado en frío + sinterización) es bien conocido por la industria pulvimetalúrgica, siendo necesario solamente encontrar las condiciones deseables a utilizar con el aluminio nanoestructurado.

CAPÍTULO 2

Bases Teóricas

2.1 ALUMINIO Y SUS ALEACIONES

2.1.1 REVISIÓN HISTÓRICA

Históricamente, el aluminio nunca ha gozado de protagonismo debido a la dificultad en su extracción a partir de sus minerales. A diferencia de otros metales como el hierro, el aluminio se combina tan fuertemente con el oxígeno que no puede ser reducido con carbono. La complejidad y, principalmente, los elevados costes para poder aislarlo hicieron que durante mucho tiempo careciera de interés.

El aluminio fue aislado por primera vez en Inglaterra en 1809 por Sir Humphry Davy, quien a partir de alumbre obtuvo una forma impura de aluminio. Posteriormente, en Francia en 1855 H. Sainte-Claire Deville produjo la primera separación comercial de aluminio, reduciendo cloruro de aluminio con sodio. El aluminio obtenido por este proceso tenía una pureza inferior al 95% y resultó ser más caro que el oro en ese momento.

Actualmente, el aluminio es el segundo metal más usado y su precio se ha abaratado bastante, variando en los últimos años entre 1 y 2 dólares el kilo. Este drástico cambio de tendencia fue consecuencia directa de la aparición de un método para la extracción de aluminio de relativamente alta pureza. Realmente, más que un método se trata de dos procesos complementarios, desarrollados de forma independiente y casi al mismo tiempo. Tales procesos continúan siendo la base de la producción mundial de aluminio a día de hoy. El primero de ellos es el proceso Bayer, desarrollado y patentado por Karl Josef Bayer en Austria en 1888. El segundo es el proceso Hall-Héroult, descubierto de forma independiente en 1886 por Hall en Estados Unidos y por Héroult en Francia. El proceso permite obtener alúmina (Al_2O_3) a partir de bauxita, mientras que el proceso Hall-Héroult es capaz de aislar el aluminio a partir de alúmina.

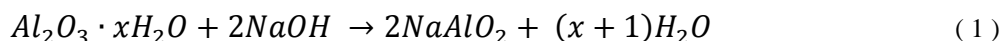
2.1.2 PRODUCCIÓN DE ALUMINIO

La bauxita es la mena más importante de aluminio y constituye la materia prima a partir de la cual se obtiene dicho metal. Ésta sólo contiene entre un 30 y un 54% de alúmina y es el resultado de millones de años de meteorización de silicatos de aluminio y minerales de arcilla, por lo general en lugares tropicales. La composición varía según el lugar y la geología de cada depósito, estando los principales minerales de aluminio en forma de óxidos hidratados (principalmente gibbsita o trihidrato $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y bohemita o monohidrato $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). La bauxita suele extraerse a cielo abierto, siendo las principales reservas conocidas Australia que en 2011 produjo el 27.8% de la producción mundial, China 18.2%, Brasil 12.9%, Indonesia 11.4%, India 7.6%, Guinea 7.2% y Jamaica 3.9% [39]. En cuanto a la producción mundial de aluminio en 2012, los principales productores fueron China que suministró el 43.7%, América del Norte con el 10.7%, Europa del Este y Central con el 9.7% y Europa Occidental con el 8.0% [40].

Se prevé que los yacimientos de bauxita de alta calidad se agotarán en los próximos 25 años, por lo que habrá que empezar a usar parte de la mena con mayor contenido de sílice. Esto producirá un incremento de los costes, pues el mineral deberá ser tratado previamente para eliminar impurezas.

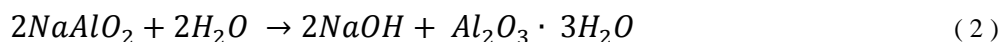
2.1.2.1 PROCESO BAYER

La primera etapa del proceso consiste en la trituración de la bauxita y su inmersión en un baño de hidróxido sódico a temperatura y presión, parámetros que son seleccionados de acuerdo con la naturaleza del mineral de bauxita. Esta primera etapa puede expresarse de modo general por la ecuación:



Durante esta primera etapa, la alúmina se disuelve dejando un “lodo rojo” compuesto principalmente por óxido de hierro y sílice, el cual es eliminado por filtración.

La segunda etapa del proceso es conocida como de *descomposición*, y en ella las condiciones se ajustan de modo que la reacción se invierte:



La inversión de la reacción se logra por enfriamiento del licor y la siembra con cristales trihidrato ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$), con objeto de promover la precipitación de este compuesto en finas partículas en lugar de forma gelatinosa. La descomposición se lleva a cabo en recipientes de agitación lenta a una temperatura de unos 50 °C, pudiendo requerir hasta 30 horas para completarse. El trihidrato se retira y se lava con el licor de hidróxido de sodio para ser devuelto de nuevo a los digestores. Finalmente, la alúmina se produce por calcinación en hornos.

2.1.2.2 PROCESO HALL-HÉROULT

La clave de este proceso es la disolución de la alúmina en un baño electrolítico de criolita fundida (Na_3AlF_6), junto con otros aditivos como AlF_3 y CaF_2 , en un celda electrolítica revestida de carbono. Aunque el mecanismo exacto de la reacción electrolítica continúa siendo incierto, la reacción puede ser descrita simplemente como:



La celda electrolítica consiste básicamente en ánodos de carbono recocido, los cuales son consumidos requiriéndose una sustitución periódica, un electrolito criolita-alúmina fundida, una piscina de aluminio líquido, un recipiente forrado de carbono donde contener el metal y el electrolito y un sistema de recogida de gases para evitar que éstos lleguen a la atmósfera.

En los últimos años, se ha mejorado la eficiencia del proceso reduciendo la distancia ánodo-cátodo. Se prevé que mejoras de este tipo permitan reducir el actualmente muy elevado consumo eléctrico en la producción de aluminio.

2.1.3 METALURGIA DEL ALUMINIO

El aluminio es uno de los metales comunes de fundición más versátiles y la relación de productos fabricados a partir de aleaciones de este metal mediante forja o fundición está aumentando, principalmente, debido a la gran cantidad de piezas de fundición que están siendo utilizadas para aplicaciones en automoción y aeronáutica.

2.1.3.1 ALEACIONES PARA FUNDICIÓN

En general, las aleaciones de aluminio de fundición se clasifican en *primarias* o *secundarias* según si han sido obtenidas como a partir de mineral o por reciclado de materiales ya usados, respectivamente.

En 2005, cerca de trescientas aleaciones de aluminio de fundición fueron registradas en la Asociación del Aluminio de Estados Unidos, siendo las más usadas Al-Si, Al-Si-Mg y Al-Si-Cu. El gran número de estas aleaciones es en parte debido a las ventajas que presentan para su uso en fundición tales como, su relativamente bajo punto de fusión, facilidad de manejo, insignificante solubilidad para los gases excepto el hidrógeno y buena superficie de acabado en los productos finales. Además, al igual que las aleaciones de forja, responden bien a los tratamientos térmicos, aunque sus propiedades mecánicas suelen ser ligeramente inferiores. En este sentido, se han desarrollado las aleaciones de aluminio de fundición con calidad premium, las cuales garantizan unos valores mínimos en las propiedades mecánicas. A pesar de que estas aleaciones resultan más caras, su producción puede ser beneficiosa si se pueden reemplazar los componentes obtenidos por forja.

Para su designación, a nivel europeo (norma UNE-EN 1780), se utiliza la siguiente codificación alfanumérica:

- Prefijo EN seguido de un espacio en blanco.
- Letra A que representa el aluminio.
- Una letra seguida de un guión que hace referencia a la forma del producto. Así, se utiliza una B para lingotes de aleación de aluminio, C para piezas moldeadas y M para aleaciones madre.

- Cinco números los cuales representan los límites de composición de la aleación. La primera cifra indica el elemento principal de la aleación según se indica en la Tabla 2.1. La segunda cifra indica el grupo de la aleación, la tercera es arbitraria, la cuarta generalmente es cero y la última debe ser cero, excepto para aplicaciones aeroespaciales.

Tabla 2.1. Sistema de designación numérica de aleaciones de aluminio para moldeo, conforme a la norma UNE-EN 1780-1:2003.

	Designación
Al (99.00% o mayor)	EN AC-1xxxx
Cu	EN AC-2xxxx
Si	EN AC-4xxxxx
Mg	EN AC-5xxxxx
Zn	EN AC-7xxxxx

2.1.3.2 ALEACIONES PARA FORJA

Entre el 75 y el 80% del aluminio es usado para productos de forja tales como, laminado de placas, extrusiones, tubos, varillas, cables y barras. Todos estos productos son fabricados a partir de lingotes de fundición, los cuales a partir de una serie de operaciones de conformado y tratamiento térmico alcanzan la forma final deseada. No obstante, las nuevas técnicas de fundición continua, las cuales permiten fabricar formas en dimensiones próximas a los productos finales de forja, han permitido simplificar el proceso. Esto ha propiciado una reducción de las dimensiones de los equipos para los trabajos de deformación y laminado.

Hasta 1970, la designación de las piezas de aleaciones de aluminio obtenidas por forja resultaba compleja, ya que variaba de un país a otro. Posteriormente se estableció un procedimiento de registro internacional en el que todas las peticiones de registro deben ser remitidas a la *Aluminum Association*, mediante la firma de una Declaración de Acuerdo. La designación establecida (Tabla 2.2) está constituida por los siguientes elementos (norma UNE-EN-573):

- Prefijo EN seguido de un espacio en blanco.
- Letra A en referencia al aluminio.
- Letra W para indicar que se trata de productos de forja (*wrought* en inglés).
- Un guión seguido de una designación internacional constituida por cuatro dígitos otorgada por la *Aluminum Association* mediante el procedimiento de registro internacional. El primero de los cuatro dígitos indica el elemento principal añadido a la aleación. En este sentido, se considera elemento de aleación a todo aquel elemento añadido intencionadamente con cualquier otro fin que no sea el de afino de grano y para el cual se especifican límites mínimos y máximos. El segundo dígito indica pureza o modificación de la aleación, de modo que cero corresponde a la aleación original y del 1 al 9 son modificaciones de la misma. En cuanto a los dos últimos dígitos, éstos sólo tienen sentido en la serie 1xxx, donde denotan la mínima pureza del aluminio. En el resto de las series estos dos dígitos simplemente permiten distinguir entre las diferentes aleaciones.

Tabla 2.2. Sistema de designación numérica de las aleaciones de aluminio para forja conforme a la norma UNE-EN 573.

	Designación
Al (99.00% o mayor)	EN AW-1xxx
Cu	EN AW-2xxx
Mn	EN AW-3xxx
Si	EN AW-4xxx
Mg	EN AW-5xxx
Mg, Si	EN AW-6xxx
Zn	EN AW-7xxx
Otra	EN AW-8xxx
Serie no empleada	EN AW-9xxx

2.1.4 PROPIEDADES MECÁNICAS DEL ALUMINIO Y SUS ALEACIONES

Las aleaciones de aluminio tienen numerosas ventajas técnicas que le han permitido llegar a ser una de las familias de materiales estructurales dominante del siglo XX. Entre sus propiedades destaca su baja densidad (2.7 g/cm^3), buena resistencia a la corrosión debido a la película protectora de óxido que se forma rápidamente en presencia de aire o su buena maquinabilidad que permite al aluminio y a sus aleaciones ser laminadas, extruidas o forjadas en formas útiles y de forma económica.

No obstante, las aleaciones de aluminio tienen limitaciones respecto de otros materiales más competitivos. Así, el módulo de Young de aluminio es de unos 70 GPa, significativamente menor que el de las aleaciones férreas, de unos 210 GPa, o de las aleaciones de titanio, de unos 112 GPa. Por otro lado, su bajo punto de fusión ($660 \text{ }^\circ\text{C}$) respecto de otros materiales como aleaciones de base hierro, níquel o titanio, hace que sus propiedades mecánicas a alta temperatura no resulten tan competitivas como las de otras aleaciones. Aunque las aleaciones de aluminio pueden alcanzar altas resistencias y tienen buena resistencia a la corrosión, sus aplicaciones se ven limitadas en ambientes sometidos a temperatura y tensiones, dado su bajo rendimiento ante fenómenos de corrosión bajo tensiones. Todas estas limitaciones son de gran interés para los diseñadores de aviones y estructuras aeroespaciales, donde las altas temperaturas de servicio impiden el uso de las aleaciones de aluminio para ciertos componentes estructurales. Asimismo, el número de elementos de aleación que tienen una amplia solubilidad en el aluminio es relativamente bajo. En consecuencia, no hay muchas aleaciones de aluminio que sean endurecibles por precipitación, lo cual supone un obstáculo a la hora de desarrollar nuevas aleaciones mejoradas. A este respecto, la tecnología pulvimetalúrgica del aluminio permite superar tales limitaciones a la vez que mantiene la mayor parte de las ventajas inherentes del aluminio.

2.2 PULVIMETALURGIA

La pulvimetalurgia (PM) o metalurgia de polvos es una técnica de producción de piezas a partir de materiales en forma de polvo metálico, si bien también pueden hacerse a partir de polvos no metálicos como cerámicos o poliméricos [41-43]. El origen de esta técnica de procesamiento se remonta a civilizaciones tan antiguas como la Egipcia o la Inca, donde era utilizada en la fabricación de joyas. Muchos años después, alrededor de 1920, empieza a utilizarse para la fabricación de carburos cementados. Durante la II Guerra Mundial se utilizó para desarrollar tanto materiales férreos como no férreos. Finalmente, en los años sesenta se produce la expansión de esta técnica de procesamiento a nivel mundial.

La secuencia básica de procesamiento consiste en un mezclado de los polvos seguido por un prensado en una matriz con la forma deseada de la pieza final y, finalmente, un tratamiento térmico en atmósfera controlada (sinterizado) que permita la unión de las partículas de polvo mediante procesos de difusión. En la actualidad, existen procesos PM muchos más complejos, con etapas de prensado isostático, extrusión, laminación, compactación por explosivos o inyección. En la Figura 2.1 se muestra un esquema del procesamiento pulvimetalúrgico de polvos.

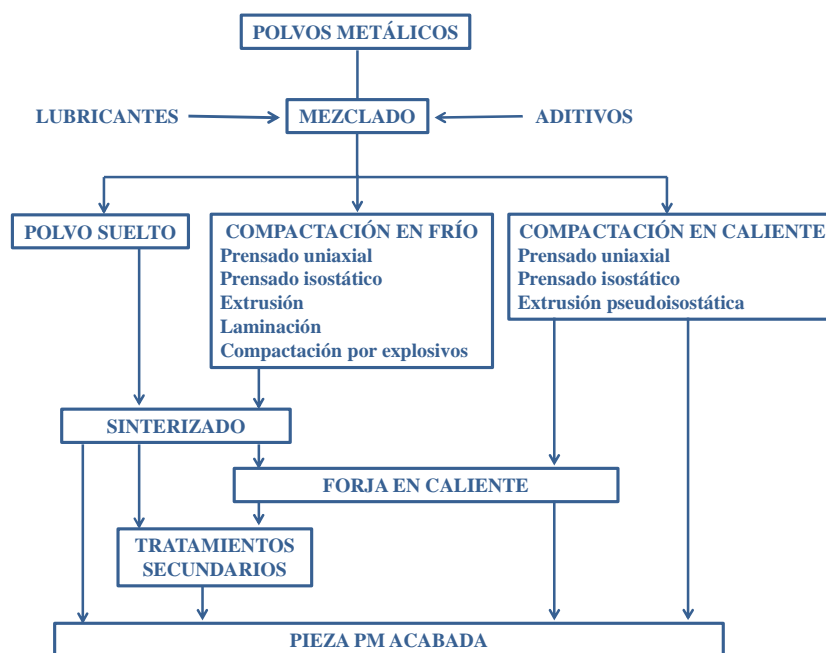


Figura 2.1. Esquema del procesamiento pulvimetalúrgico.

Esta técnica de procesamiento posee además una serie de ventajas, algunas de ellas únicas, respecto de otras técnicas de producción. Cabe destacar la posibilidad de obtener materiales con composiciones imposibles de conseguir por otros métodos, por ejemplo fundición. Además, permite reducir las etapas del proceso de fabricación obteniendo piezas con formas complejas que no requieren etapas de procesamiento secundario como por ejemplo, mecanizado. Esto supone un ahorro tanto de material como de la cantidad de energía empleada [44] durante la producción. En la Figura 2.2 se ha representado el aprovechamiento de material, así como el consumo energético de distintos métodos de producción.

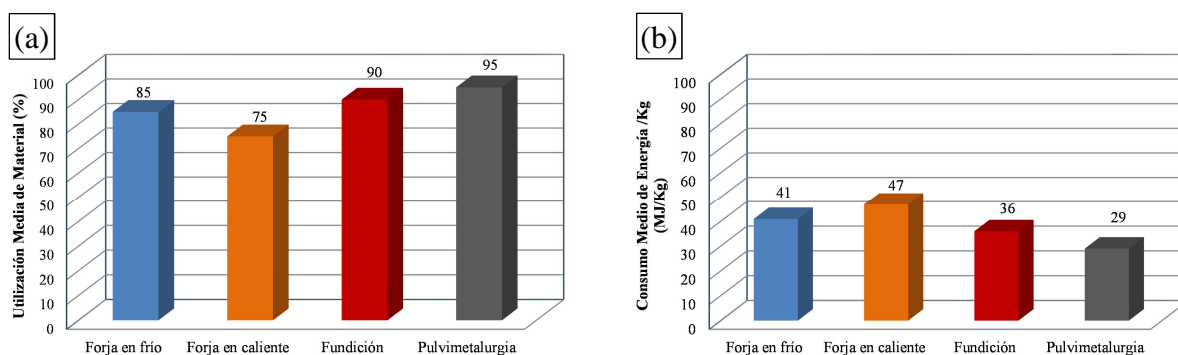


Figura 2.2. (a) Utilización media de material y (b) consumo energético medio de diversos métodos de producción.

La pulvimetalurgia permite a su vez un control preciso tanto del material como de las propiedades del producto a partir de los polvos constituyentes y las variables del procesamiento. De este modo, puede controlarse la densidad, el nivel de porosidad o la resistencia. Además se pueden alcanzar tolerancias estrechas y un alto grado de repetitividad en la producción de las piezas.

A pesar de todas estas ventajas, el procesamiento pulvimetalúrgico cuenta con un inconveniente, y es que únicamente resulta rentable para la producción de grandes lotes de piezas. Es por ello que ha sido en el sector automovilístico donde esta técnica de producción se ha desarrollado con más fuerza, consumiendo el 80% de las piezas pulvimetalúrgicas fabricadas [45]. En el año 2012 se fabricaron 84 millones de vehículos en el mundo, un 5.3% más que en 2011. Mientras en 1977 los

vehículos familiares estándar estadounidenses utilizaban 7 kg de piezas PM [46], en 2012 aumentó hasta los 20 kg [47].

2.2.1 PRODUCCIÓN DEL POLVO METÁLICO

Los métodos de producción de polvos más significativos pueden clasificarse como:

1. Métodos químicos
2. Métodos físicos
3. Métodos mecánicos

Prácticamente, cualquier material puede ser transformado en polvo por la aplicación de uno o más de estos métodos. El método escogido debe estar relacionado con el tipo de aplicación, y con las propiedades y estructura deseada del producto final.

2.2.1.1 MÉTODOS QUÍMICOS

Estos métodos pueden clasificarse en métodos de reducción y de descomposición química.

- **Reducción química.** Implican compuestos químicos, con mayor frecuencia un óxido y otras veces haluros o sales de metal. Puede llevarse a cabo:
 - a) Desde el estado sólido: como la reducción del óxido de hierro con carbono o de óxido de wolframio con hidrógeno.
 - b) Desde el estado gaseoso: como la reducción de tetracloruro de titanio gaseoso con magnesio fundido (es decir, el conocido proceso Kroll).
 - c) Desde una solución acuosa: como la precipitación de cobre a partir de una solución de sulfato de cobre con hierro, o bien como la reducción de una solución salina de níquel amoniacal con hidrógeno bajo presión.
- **Descomposición química de compuestos.** Los dos métodos más comunes de producción de polvo en este caso son:
 - a) Descomposición de hidruros metálicos
 - b) Descomposición de carbonilos metálicos

2.2.1.2 MÉTODOS FÍSICOS

Los métodos más extendidos son el método electroquímico y la atomización.

- **Método electroquímico.** Es muy utilizado en la preparación de polvo de cobre, berilio, hierro y níquel. El ajuste de las condiciones físicas y químicas durante la electrodeposición hacen posible la deposición del metal en el cátodo en forma de escamas. Este método proporciona polvo metalúrgico de alta pureza y con excelentes propiedades para su procesado. Esta técnica implica el control y la manipulación de muchas variables, por lo que en algunos casos resulta más costosa que otras técnicas. Así, por ejemplo, el polvo de hierro electroquímico es más caro que el polvo reducido o atomizado, teniendo propiedades similares. Sin embargo, el polvo de cobre electroquímico es bastante competitivo comparado con el polvo reducido o precipitado.
- **Atomización.** Está basado en el hecho de que cualquier material fundido puede formar polvo por desintegración del líquido. Aparte de la reactividad química, la cual puede necesitar materiales o una atmósfera específica, el proceso es independiente de las propiedades físicas y químicas asociadas con el material sólido. Este método está siendo ampliamente adoptado, ya que permite obtener directamente del fundido metales con alta pureza y polvos prealeados. El procedimiento básico empleado consiste en hacer pasar un líquido a través de un orificio en el fondo de un crisol, e incidir un chorro de gas o líquido al fundido emergente.
 - a) *Atomización con gas:* generalmente los gases empleados son nitrógeno, argón y aire. En la práctica, se utilizan dos tipos de geometrías de atomización. En la conocida como *mezclado externo* (Figura 2.3a), el contacto entre el medio de atomización y el fundido tiene lugar fuera boquilla. El *mezclado externo* es ampliamente utilizado para la atomización de metales. El *mezclado interno* (Figura 2.3b) es bastante común para la atomización de materiales que son líquidos a temperatura ambiente.

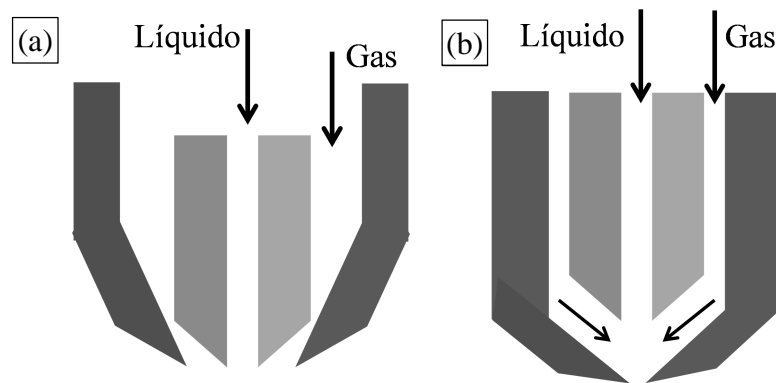


Figura 2.3. Atomizador de gas (a) externo y (b) interno.

- b) *Atomización con agua*: un chorro de agua a alta presión es forzado a través de una boquilla para formar una fase dispersa de gotitas las cuales impactan con el chorro de metal. Este método requiere grandes cantidades de energía para proporcionar el agua a alta presión. Debido a la formación de óxidos, esta técnica no es apropiada para metales altamente reactivos como el titanio. En general, los polvos obtenidos son de forma irregular, con superficies oxidadas y rugosas.
- c) *Atomización por líquido gaseoso*: en este caso el material fundido es atomizado con un líquido gaseoso criogénico (argón o nitrógeno) a $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$, a la vez que una unidad de refrigeración evita que la temperatura se eleve y que el líquido criogénico se vaporice instantáneamente en la abertura del chorro. Este proceso alcanza una tasa de enfriamiento hasta diez veces mayor que en la atomización por gas, y casi similar a la de atomización por agua. Permite obtener un polvo esférico, con un tamaño medio entre $6\text{-}125\text{ }\mu\text{m}$, y una pureza superior al atomizado por agua y similar al atomizado por gas.
- d) *Atomización centrífuga*: consiste en la eyección de metal fundido desde un contenedor, en forma de placa o disco, que gira rápidamente (Figura 2.4). El material es un electrodo en forma de barra que gira rápidamente mientras es fundido por el extremo a través de un arco eléctrico. El metal fundido de la barra gira a gran velocidad y se solidifica antes de golpear las paredes del

contenedor, el cual está lleno de un gas inerte. Las partículas obtenidas por este proceso son lisas y esféricas, con un rango de tamaños comprendido entre 50 y 400 μm , y un tamaño medio de 200 μm .

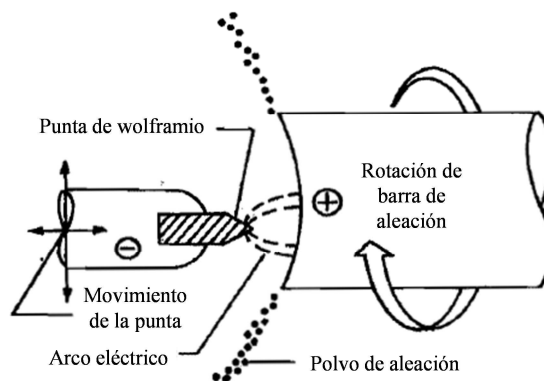


Figura 2.4. Esquema del dispositivo de atomización centrífuga.

- e) *Atomización en vacío*: la atomización en vacío o en gas soluble es un proceso basado en el principio de que cuando un metal fundido supersaturado con gas a presión es de repente expuesto a vacío, el gas se expande, sale de la solución y provoca que el metal líquido sea atomizado. Las aleaciones basadas en níquel, cobre, cobalto, hierro o aluminio pueden ser atomizadas con hidrógeno. Los polvos obtenidos son esféricos y con una pureza alta en comparación con otros métodos de producción.

2.2.1.3 MÉTODOS MECÁNICOS

Estos métodos no son muy utilizados como procesos primarios de obtención de polvos metálicos. La trituration mecánica es posible por métodos como el impacto, rozamiento, corte y compresión. La formación de polvo metálico por métodos mecánicos se basa en varias combinaciones de estos cuatro mecanismos básicos.

2.2.2 ETAPAS DEL PROCESADO PULVIMETALÚRGICO

2.2.2.1 ETAPAS PRIMARIAS

El proceso pulvimetalúrgico básico consta de una serie de etapas independientes que, a diferencia de otros procesos como la fundición o la inyección en molde, utiliza diferentes equipos. Básicamente se divide en tres etapas (Figura 2.5): mezclado, prensado y sinterizado, que van a ser descritas aquí muy brevemente. A los dos últimas se les dedicará una mayor atención en apartados posteriores.

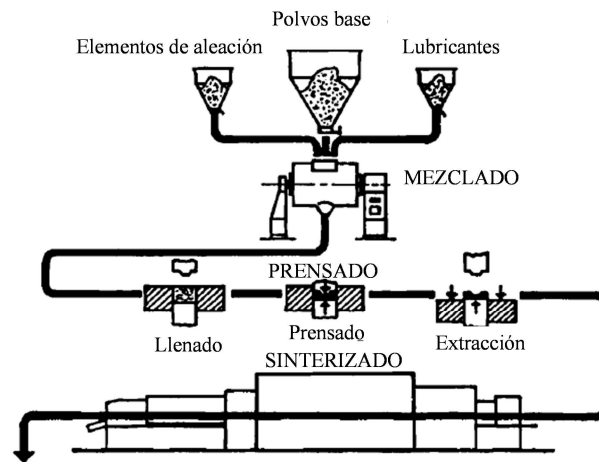


Figura 2.5. Esquema del proceso pulvimetalúrgico.

▪ Mezclado

La primera etapa del proceso consiste en mezclar el material en polvo junto a aditivos tales como lubricantes, con el objeto de obtener una mezcla lo más homogénea posible. Aunque, por lo general, el mezclado de polvos elementales se realiza en la propia planta, existen proveedores que suministran polvos con diferentes configuraciones premezcladas. Como lubricantes pueden utilizarse lubricantes líquidos como metanol [48,49] o benceno [50], sólidos como el cloruro de aluminio [51], estearatos metálicos, como el estearato de zinc [52] o ceras orgánicas como el ácido esteárico (SA) [49,53,54] o la etilen-bis-estearamida (EBS) [55]. El principal objetivo de los lubricantes es reducir las

fuerzas de fricción de las partículas entre si, y entre las partículas y las superficies de contacto de los equipos, como matrices y punzones.

▪ **Compactación**

En el proceso pulvimetalúrgico convencional el siguiente paso tras el mezclado de los polvos es la compactación de dicha mezcla. Tradicionalmente, consiste de un prensado en frío en una matriz, aplicando presión por una o ambas caras. No obstante, para determinadas aplicaciones se usa la compactación en caliente, la cual elimina la posterior etapa de sinterizado. Dependiendo de la configuración de la pieza, se utilizarán uno o varios punzones que se mueven de forma independiente. Las propiedades mecánicas de la pieza final vienen determinadas por la presión de compactación, ya que esta determina las diferentes densidades, porosidades y resistencias mecánicas que pueden obtenerse. Tras el prensado se obtiene una pieza en “verde” con la suficiente resistencia mecánica para permitir su manipulación sin dañarla.

▪ **Sinterizado**

El sinterizado consiste en un tratamiento térmico del compacto en verde, obtenido tras el prensado, a una temperatura por debajo de la temperatura de fusión de los polvos y en una atmósfera controlada. Durante el sinterizado, las partículas se unen entre ellas por mecanismos de difusión, obteniéndose una pieza de material continuo.

2.2.2.2 ETAPAS SECUNDARIAS

En ocasiones puede ser necesario etapas de procesado adicionales para refinar propiedades u obtener características que no pueden obtenerse por el proceso básico.

- **Re-prensado y re-sinterizado**

Eventualmente, y con objeto de obtener piezas con elevadas densidades, se aplica un doble ciclo de prensado y sinterizado. En este caso, la pieza es prensada a moderada densidad y pre-sinterizada. A continuación, se prensa de nuevo y finalmente se vuelve a sinterizar. Aunque se suele producir una mejora de las propiedades mecánicas de la pieza ha de tenerse en cuenta que este doble ciclo encarece sustancialmente el proceso.

- **Mecanizado**

Una de las ventajas del proceso pulvimetalúrgico es que proporciona directamente la pieza que se quiere obtener, o muy próxima a ella. En consecuencia, las operaciones de mecanizado suelen quedar reducidas a acciones muy específicas como hacer agujeros roscados. En determinadas ocasiones se utilizan operaciones de acabado para refinar con precisión perfiles de las piezas sinterizadas y eliminar rebabas. También pueden someterse a procesos de estampación para grabar ciertas características en su superficie.

- **Impregnación e infiltración**

En determinados casos, las piezas son impregnadas con resinas o con aceites. La impregnación con resina se utiliza con objeto de mejorar la maquinabilidad o reducir la porosidad, mientras que la impregnación con aceite se usa para obtener piezas autolubricadas, utilizado, por ejemplo, en la fabricación de cojinetes. La impregnación se realiza introduciendo la pieza sinterizada en baños de aceite o resina durante varias horas, de modo que la porosidad interconectada se va rellenando por capilaridad.

Los procesos de infiltración aplicados a piezas pulvimetalúrgicas están destinados bien a eliminar la porosidad residual de la pieza o bien a incrementar su resistencia. La técnica consiste en introducir, por acción capilar, un material con menor punto de fusión que la pieza. El material a infiltrar ha de colocarse en la base de la pieza y prepararse junto a ésta, por lo que suele requerir de un

proceso de compactación adicional. Al introducir la pieza en el horno, el material a infiltrar funde y penetra en la pieza. Esta técnica permite obtener piezas imposibles de fabricar por otros medios, como es el caso de aceros infiltrados con cobre [56].

- **Tratamientos térmicos**

Determinadas piezas fabricadas con polvos de base hierro o aluminio pueden requerir tratamientos térmicos tras el sinterizado, los cuales suelen ser los mismos que los empleados en piezas de forja.

2.3 MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ METÁLICA

En los materiales compuestos de matriz metálica (MMCs, *Metal Matrix Composites*), un metal es reforzado con otra fase no metálica, para producir un material nuevo con atractivas propiedades ingenieriles. Los materiales compuestos abarcan una amplia diversidad de materiales diferentes, los cuales pueden ser clasificados de acuerdo a:

- Material base: por ejemplo titanio, aluminio o cobre.
- La fase reforzante, las cuales pueden ser fibras, partículas o *whiskers* entre otras (Figura 2.6).
- Proceso de fabricación empleado: pulvimetalurgia, unión por difusión (*diffusion bonding*) o métodos de pulverización (*spray forming*).

Este tipo de materiales fueron desarrollados como una alternativa para obtener materiales con alta resistencia y baja densidad, lo cual resulta de especial interés en los sectores aeroespacial y aeronáutico. En principio, el refuerzo de la matriz metálica se hacía exclusivamente con fibras continuas, las cuales ofrecen, en general, una excelente resistencia específica. Sin embargo, los métodos de procesamiento de tales fibras resultan excesivamente caros, limitando su amplia difusión a nivel industrial.

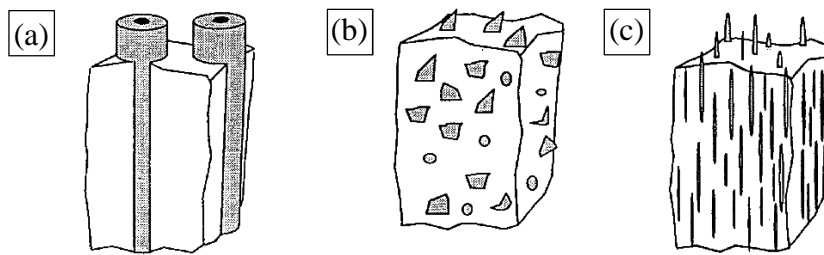


Figura 2.6. Esquema de los diferentes tipos de reforzante empleados: (a) fibras continuas, (b) partículas y (c) whiskers.

Asimismo, los materiales reforzados con fibras continuas no permiten procesos de modelado secundario, debiendo ser usados en la forma original en que

han sido fabricados [57,58]. Por el contrario, la producción de materiales compuestos reforzados con fibras no-continuas es más económica y se adapta mejor a las técnicas de producción convencionales. Aunque éstos no presentan el mismo nivel de propiedades que los materiales reforzados con fibras continuas, el comportamiento al desgaste y la estabilidad térmica puede ser mejorado [59,60].

No obstante, el alto rendimiento y bajo coste de las aleaciones y metales convencionales llevan a preguntarse si realmente está justificada la producción de materiales compuestos, la cual, en líneas generales, es más compleja, más cara y dificulta notablemente el reciclado de los materiales producidos. A pesar de ello, existen fundamentalmente tres motivos que justifican la producción de materiales compuestos:

- 1) Los materiales compuestos se asemejan a materiales de diseño que mejoran las propiedades mecánicas respecto de las aleaciones metálicas convencionales.
- 2) La fabricación de materiales compuestos constituye la única vía por la cual una significativa fracción volumétrica de óxidos, carburos o nitruros pueden ser introducidos en algunos metales.
- 3) Los materiales cerámicos presentan, en general, mejores propiedades y mayor resistencia en forma de fibras o partículas de tamaño micrométrico. De este modo, la incorporación de dichas partículas dentro de un material metálico da lugar a un material más resistente, más tenaz y mejor conductor de calor.

Así, por ejemplo, el módulo específico, definido como el cociente del módulo de Young (E) y de la densidad (ρ), posee para la mayoría de metales y aleaciones de uso ingenieril un valor aproximado de $E/\rho \approx 26 \text{ MJ kg}^{-1}$. Pues bien la única manera posible de aumentar dicho valor es reforzado con fases refractarias como, por ejemplo, Al_2O_3 , B_4C o SiC . Por otro lado, aleaciones ligeras como el aluminio, el magnesio o el cobre poseen en estado líquido una baja solubilidad para el carbono. En el caso del aluminio, además, ocurre lo mismo con óxidos y nitruros.

Así, la síntesis de MMCs permite la incorporación de dichas fases en la matriz metálica.

2.3.1 MMCs DE BASE ALUMINIO

Las aleaciones de aluminio han sido ampliamente usadas en la fabricación de MMCs dado su excelente combinación de propiedades. Para empezar, satisfacen uno de los principales requerimientos para ser utilizadas como matriz en MMCs, que es tener una baja densidad. Además, resultan más económicas que otras aleaciones ligeras como el titanio o el magnesio. Por otro lado, las aleaciones de aluminio son ampliamente usadas en automoción y aeronáutica, conociéndose a la perfección su comportamiento.

Para la síntesis de MMCs de base aluminio se utilizan principalmente aquellas aleaciones que pueden ser endurecidas por envejecimiento como Al-Cu-Mg y Al-Zn-Mg-Cu [61-63] o Al-Li, las cuales además de ser endurecidas por envejecimiento incrementan el módulo de Young y disminuyen la densidad [64]. En cuanto al reforzante, las partículas cerámicas constituyen uno de los más ampliamente usados. Así, para el refuerzo de materiales compuestos de matriz de aluminio se utilizan principalmente partículas de SiC y Al_2O_3 . El SiC proporciona un incremento del módulo de Young y de la resistencia a tracción del material, además de mejorar el comportamiento a desgaste [65,66]. En cuanto al Al_2O_3 , comparado con el SiC resulta más estable e inerte presentando mejor comportamiento a la corrosión y a alta temperatura [67,68]. No obstante, en algunos casos también se utilizan intermetálicos como partículas reforzantes [69], siendo los más usados los sistemas Cu-Al y Fe-Al, y en algunos casos Ni-Al. Aunque los intermetálicos proporcionan una mejora de las propiedades mecánicas, así como al desgaste y la corrosión, presentan una alta reactividad con la matriz reduciendo el endurecimiento por envejecimiento de la aleación empleada

2.3.2 SÍNTESIS DE MMCs POR VÍA PULVIMETALÚRGICA

Generalmente, implica el mezclado de los polvos de aleación junto con las partículas reforzantes, seguido de un proceso de compactación y sinterización en estado sólido. Esto último, implica usar temperaturas menores que otros métodos de procesamiento alternativos, lo cual resulta beneficioso pues se minimizan las reacciones no deseadas entre la matriz y el reforzante [70]. Asimismo, mediante pulvimetalurgia, la síntesis de MMCs que utilizan partículas o whiskers como reforzantes es más sencilla respecto a otras técnicas de procesamiento. Además la distribución del reforzante resulta más uniforme, dotando al material de unas propiedades estructurales mejores y garantizando una mayor reproducibilidad de éstas [71,72].

En general, los materiales compuestos de matriz de aluminio obtenidos por pulvimetalurgia presentan un buen nivel de propiedades mecánicas. Sin embargo, éstas pueden ser mejoradas aplicando un tratamiento térmico concreto para cada material, dado que el reforzante puede modificar la solución y las condiciones de envejecimiento. En cualquier caso, el refuerzo con partículas cerámicas proporciona una notable mejora en la respuesta del material a temperatura respecto de la aleación de aluminio base.

2.3.3 PARTÍCULAS REFORZANTES NANOMÉTRICAS

En los últimos años, se ha ampliado la variedad de partículas reforzantes para ser combinadas con una matriz metálica. Así, ha surgido el refuerzo con partículas nanométricas, cuya dificultad radica en su incorporación y distribución uniforme dentro del metal. Las fuerzas capilares, a menudo importantes en el procesamiento de MMC, resultan ser mayores para las nanopartículas, ya que dichas fuerzas son inversamente proporcionales al inverso del tamaño [73]. A pesar de la dificultad, las partículas de escala nanométrica han sido introducidas en matrices metálicas mediante diversas técnicas de procesamiento como infiltración a presión [74,75], pulvimetalurgia [76], fundición agitada [77] y electrodeposición [78]. El aleado mecánico mediante criomoliendas de aluminio [79], moliendas de polvo de aluminio

y alúmina [80-82] y de polvo de magnesio con alúmina [83] también ha sido empleado con este fin.

2.4 ALEADO MECÁNICO

El aleado mecánico es una técnica de procesamiento de polvo en estado sólido que permite obtener un material homogéneo a partir de mezclas de polvo elementales. El aleado de los polvos se lleva a cabo en un molino de bolas de alta energía y por lo general en seco, aunque en ocasiones se realiza en húmedo o en combinación de partículas de polvo sólidas y líquidas [84-88]. Esta técnica fue desarrollada alrededor de 1966 por John Benjamin y sus colaboradores en el laboratorio de la Compañía Internacional del Níquel (INCO, *International Nickel Company*) cuando intentaban desarrollar una superaleación de base níquel. Aunque Benjamin llamó a este proceso como molienda/mezcla, el abogado de patentes Ewan C. MacQueen de la INCO acuñó el término de aleado mecánico en la solicitud de patente, siendo este el nombre recogido en la literatura.

2.4.1 FUNDAMENTOS

El aleado mecánico provoca un proceso repetitivo de deformación, soldadura en frío, fractura y resoldadura en las partículas de polvo. Las altas energías de colisión entre las bolas usadas como medio de molienda deforman plásticamente a las partículas de polvo que haya entre ellas (Figura 2.7).

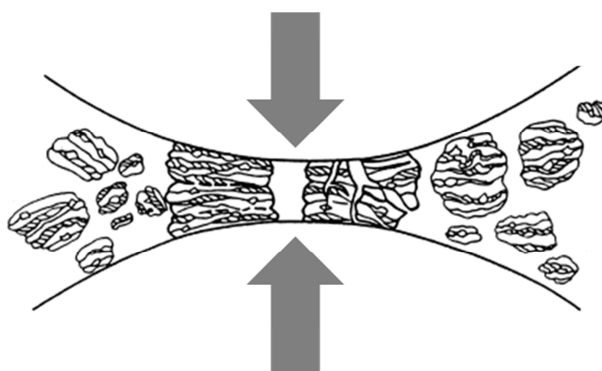


Figura 2.7. Deformación de las partículas de polvo entre dos bolas durante el aleado mecánico.

En una primera etapa, el polvo, al ser dúctil, absorbe la energía de impacto de las bolas y se deforma plásticamente adquiriendo forma de escamas o lascas. A continuación, el continuo golpeo de las bolas hace que las partículas se vayan soldando unas a otras, produciéndose un aumento de su tamaño. Durante dicha etapa, las partículas pueden alcanzar un tamaño hasta tres veces mayor que el de las partículas originales, con una estructura de capas de las diferentes partículas de polvo empleadas originalmente. Como el proceso de deformación continúa, las partículas empiezan a sufrir endurecimiento por deformación, lo que después de cierto tiempo las hace frágiles, de modo que comienzan a romperse disminuyendo su tamaño. Así, las etapas en las que predomina la soldadura y la fractura se van sucediendo y alternando, reduciéndose el tamaño con el tiempo. Finalmente, se alcanza un equilibrio entre los procesos de fractura y soldadura (Figura 2.8) y el tamaño de partícula alcanza un estado estacionario [89].

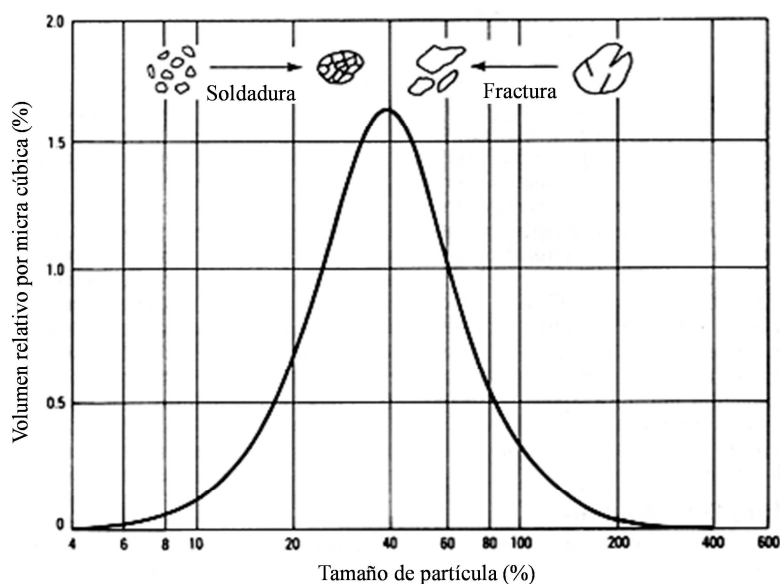


Figura 2.8. Evolución del tamaño de partícula con el tiempo de molienda.

Alcanzado el estado estacionario, todas las partículas contienen la mezcla de material de partida en la misma proporción y debido a la energía de deformación acumulada alcanzan un nivel de dureza también estable (saturación). Debido a la facilidad y la rapidez con la que es reducido el tamaño de partícula, el aleado

mecánico es muy utilizado para la síntesis de materiales de tamaño nanométrico [90-95].

En cualquier caso, puede obtenerse un grano más fino si la molienda se lleva a cabo en húmedo en lugar de en seco. Durante la molienda en húmedo las nuevas superficies de las partículas creadas durante el proceso adsorben moléculas de disolvente reduciendo su energía superficial, lo que se traduce en una menor aglomeración de las partículas. Otra ventaja de las moliendas en húmedo es que permiten acelerar la tasa de amorfización respecto a las moliendas en seco [96]. No obstante, las moliendas en húmedo tienen un inconveniente bastante importante y es que la contaminación del polvo es mayor.

2.4.2 VARIABLES DEL PROCESO

El aleado mecánico es un proceso complejo que abarca un elevado número de variables, las cuales en algunos casos no son totalmente independientes entre sí. Es necesario, por tanto, conocer a la perfección dichas variables para saber cómo afectan y así poder adaptar el proceso de acuerdo a conseguir la fase y microestructura deseada.

- Materiales de partida

La variedad de polvos disponibles comercialmente que se pueden usar en el aleado mecánico es muy amplia, pudiendo encontrarse desde metales puros hasta aleaciones master, polvos prealeados y compuestos refractarios entre otros. No obstante, existen tres combinaciones posibles en cuanto al tipo de polvo:

- a) *Combinación dúctil-dúctil*: esta es la situación ideal para que el aleado entre los dos materiales en polvo ocurra realmente a nivel atómico, resultando en la formación de soluciones sólidas, intermetálicos o incluso fases amorfas. Inicialmente las partículas tienen forma irregular (Figura 2.9a). Durante la primera etapa del proceso las partículas, al ser dúctiles, son deformadas

adquiriendo forma de escamas o laminillas (Figura 2.9b). A continuación las laminillas se van uniendo unas a otras por soldadura en frío, dando lugar a partículas mayores con estructura laminar (Figura 2.9c). La continua deformación a que están sometidas las partículas provoca un endurecimiento de las mismas por deformación en frío. Por lo tanto, después de cierto tiempo se vuelven frágiles y empiezan a romperse adquiriendo un tamaño menor y una morfología equiaxial (Figura 2.9d). El repetitivo proceso de molienda por parte de las bolas hace que estas partículas equiaxiales empiecen de nuevo a soldarse de forma aleatoria (Figura 2.9e) unas con otras sin ninguna preferencia. Tras cierto tiempo las partículas alcanzan una estructura de laminillas de convolución (Figura 2.9f). En esta etapa, disminuyen las distancias de difusión y aumenta la densidad de defectos, lo que hace que empiece a producirse el aleado. Finalmente, se alcanza un estado de equilibrio en el que la dureza y tamaño de las partículas se satura. Es en este punto cuando el aleado se produce a nivel atómico.

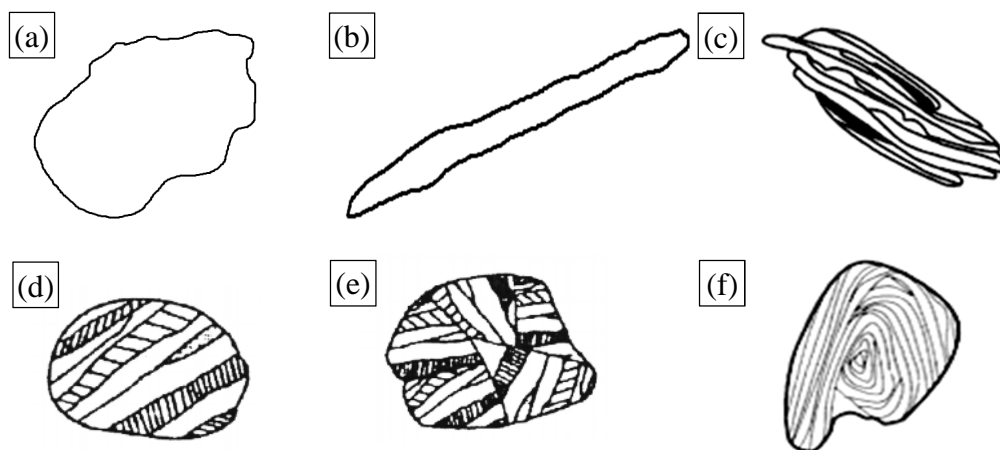


Figura 2.9. Evolución morfológica de las partículas de polvo dúctil con el tiempo de molienda. Partículas (a) iniciales, (b) en forma de laminillas, (c) con estructura laminar por soldadura en frío, (d) equiaxiales, (e) con orientación aleatoria de las soldaduras y (f) con estructura de convolución.

- b) *Combinación dúctil-frágil*: es conveniente tener al menos un 15% de componente dúctil para que se produzca el aleado. En este caso, al comienzo del proceso de molienda las partículas de polvo dúctil son aplastadas y

deformadas en forma de láminas o escamas, mientras que las partículas de polvo frágil son fragmentadas. Durante la molienda, los fragmentos de las partículas frágiles son incrustados en las partículas dúctiles quedando distribuidos en los espacios interplanares. Después de cierto tiempo las partículas dúctiles son endurecidas por deformación, de modo que su estructura laminar lineal evoluciona hacia una de convolución con un tamaño de grano más pequeño, disminuyendo el espacio interlaminar. Así, la composición de cada partícula evoluciona hacia la composición de la mezcla de polvos inicial. Si las partículas de polvo frágiles son insolubles en la matriz dúctil quedarán uniformemente distribuidas. Si, por el contrario, las partículas de polvo frágil son solubles, el aleado será químicamente homogéneo. En cualquier caso, para conseguir el aleado en un sistema dúctil-frágil las partículas frágiles han de fragmentarse para conseguir distancias de difusión cortas, y además deben tener una solubilidad sólida razonable en las partículas dúctiles.

- c) *Combinación frágil-frágil*: en principio se podría pensar que el aleado en un sistema de este tipo no se va producir, ya que al no haber componente dúctil no habrá soldadura entre las partículas. Lo que sucede ahora es que al comenzar el proceso de molienda los polvos son fracturados y reducidos de tamaño continuamente. Cuando las partículas alcanzan una determinada reducción de tamaño, adquieren un comportamiento dúctil, y su tamaño ya no se reduce más, siendo conocido este fenómeno como límite de trituración. Durante la molienda de una combinación de polvos frágil-frágil el polvo más duro es fragmentado y embebido en el otro polvo que es más blando. Aunque la difusión es un factor esencial para que se produzca el aleado en todos los sistemas, en este caso no se produce, ya que las distancias de difusión son mayores que en los sistemas dúctil-dúctil.

- Tipos de molinos

La principal diferencia desde el punto de vista mecánico entre los diferentes molinos disponibles es fundamentalmente la energía que se transmite al polvo durante el proceso de molienda. Lógicamente, a mayor velocidad de rotación, mayor energía se transmitirá al polvo y menor será el tiempo de aleado. Además de la energía, también es determinante la cantidad de material que pueden procesar, así como a las condiciones de molienda que se pueden controlar durante el proceso, tales como atmósfera y temperatura. Algunos de los molinos disponibles comercialmente son:

a) *Molino de bolas*: pueden ser horizontales o verticales. En un molino de bolas horizontal el polvo y las bolas de acero son introducidas en un tambor de un metro de diámetro aproximadamente, el cual gira alrededor de su eje horizontal. El giro del tambor agita las bolas colisionando unas contra otras deformando el polvo que queda entre ellas. A pesar de que una mayor velocidad de rotación acelera el proceso de molienda, existe una velocidad de rotación límite para la cual se iguala la fuerza centrífuga y la fuerza debida a la gravedad. Cuando se alcanza esta situación no se produce proceso de molienda alguno. Por otro lado, en un molino vertical, como el attritor, la vasija es colocada verticalmente y estacionaria. Dentro de la vasija se introduce, además del polvo y las bolas, un eje sobre el que se montan una serie de palas. Cuando se hace girar el eje, éste agita la carga del molino provocando colisiones entre las bolas, y entre las bolas y la pared interna de la vasija (Figura 2.10).

Los molinos attritor de laboratorio trabajan hasta diez veces más rápido que los molinos de bolas convencionales. En general, los molinos de bolas permiten procesar cantidades moderadas de polvo (0.5 a 40 kilos) en tiempos no muy largos (varias horas).

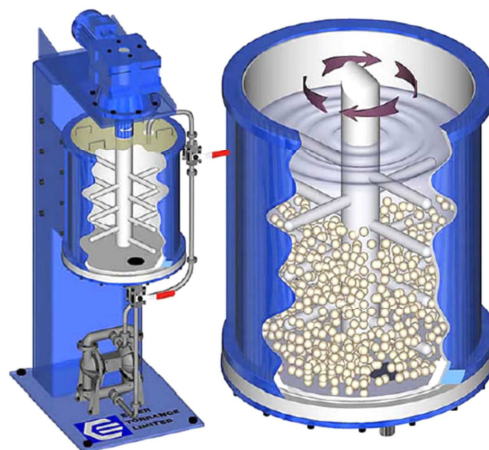


Figura 2.10. Esquema de un molino de bolas vertical tipo attritor.

- b) *Molinos vibratorios*: son considerados molinos de alta energía, como por ejemplo los molinos SPEX (Figura 2.11), los cuales contienen un vial donde se introduce el polvo y las bolas. La carga del molino es agitada enérgicamente siguiendo una trayectoria compleja en las tres dimensiones del espacio. Debido a la velocidad del vial (~ 1200 rpm) y la amplitud del movimiento (~ 5 cm) las fuerzas de impacto que alcanzan las bolas son muy grandes. Este tipo de molinos es usado a escala de laboratorio para investigación, permitiendo procesar únicamente pequeñas cantidades de polvo (10-20 g).



Figura 2.11. Molino vibratorio SPEX.

- c) *Molinos planetarios*: estos molinos son menos energético que los SPEX y reciben su nombre por el movimiento que describe la vasija durante el funcionamiento, análogo al de los planetas. Están formados por una plataforma giratoria sobre la que se montan cuatro, dos o una vasija cada una con su carga de bolas y polvo (Figura 2.12).



Figura 2.12. (a) Molino planetario de cuatro vasijas y (b) vasijas y bolas de diferentes materiales.

Durante la molienda, la plataforma gira en un sentido a la vez que las vasijas giran sobre su propio eje en sentido opuesto al de la plataforma. En los nuevos modelos es posible controlar la velocidad de la plataforma y las vasijas de manera independiente. Estos molinos pueden procesar hasta varios cientos de gramos de polvo, aunque no es posible realizar moliendas en atmósfera controlada.

▪ Recipiente y medio de molienda

Un aspecto importante de cara a posibles problemas de contaminación o alteraciones químicas del polvo molido es, tanto el acabado de la pared interna de la vasija como el material de que está hecho la vasija y las bolas. Los materiales más usados son acero endurecido, acero de herramienta, aceros al cromo endurecido, aceros templados, aceros inoxidables y WC-Co, siendo lo

ideal usar el mismo para las bolas y la vasija. Por otro lado, el tamaño de las bolas usadas constituye un factor determinante en las características finales del polvo tras la molienda [97]. Normalmente, en la mayoría de las investigaciones se utiliza un solo tipo de bolas, aunque es conocido que el uso de bolas de diferentes tamaños permite aleatorizar su movimiento [98] y obtener mayores energías de colisión [99].

- Relación de carga

Es la razón entre el peso de las bolas y el polvo introducido en el recipiente de molienda. Este parámetro suele representarse con las siglas BPR de *Ball-Powder Ratio* o simplemente CR, *Charge Ratio*. Mediante este parámetro se puede controlar el tamaño medio de las partículas de polvo y el tiempo necesario para completar la molienda. Así, una mayor relación de carga permite acortar el tiempo de molienda [100].

- Carga total del molino

La carga total del molino determina la capacidad de aleado de las partículas de polvo durante la molienda. Así, una carga excesiva reduce el recorrido de las bolas produciendo una disminución de su energía de impacto. Por el contrario, si la carga es reducida la tasa de producción de polvo aleado será muy baja. De este modo, la carga empleada suele estar en torno al 50% del volumen de la vasija.

- Agente Controlador del Proceso (ACP)

También es conocido como lubricante o surfactante, es añadido a la mezcla de polvos antes de la molienda, teniendo una importante influencia en el polvo resultante tras dicho proceso [101-104]. Durante el aleado mecánico, el ACP es adsorbido en la superficie de las partículas evitando su aglomeración y la soldadura en frío entre ellas. Los ACPs pueden ser sólidos, líquidos o gases incluyéndose entre los más importantes ácido esteárico, hexeno, etanol y

metanol. No obstante, los más usados son los compuestos orgánicos, los cuales se descomponen durante la molienda incorporándose a los polvos en forma de inclusiones o dispersoides que pueden dar lugar a óxidos, carburos o hidruros durante un posterior tratamiento térmico. La cantidad de estos compuestos usada en la práctica puede variar bastante, aunque suele situarse entre 1-5% de la masa de polvo total.

- Temperatura

Este parámetro tiene un efecto significativo, pues en función de él se pueden alcanzar energías de activación de procesos de difusión para la formación de fases durante el proceso de aleación mecánica. Asimismo, la temperatura del polvo durante la molienda depende de la energía cinética de las bolas. De este modo, si la temperatura generada es alta, la difusividad y con ello la movilidad atómica será mayor, pudiendo dar lugar a fases estables como intermetálicos. Por el contrario, si la temperatura es baja es más difícil que se den procesos de recristalización y recuperación de defectos, pudiendo obtenerse fases amorfas o nanocristalinas. En cualquier caso, la temperatura durante la molienda puede ser alta debido a la energía cinética de las bolas y a posibles reacciones exotérmicas que se produzcan durante el proceso. No obstante, ha de tenerse en cuenta que una mayor temperatura puede contaminar los polvos.

- Atmósfera de molienda

De modo general y con objeto de evitar la contaminación de los polvos, tanto durante la molienda como durante la manipulación de los mismos antes y después de moler, el proceso completo es llevado a cabo en una atmósfera de gas inerte (normalmente, helio o argón). Sin embargo, en ocasiones se emplea un determinado gas durante el proceso con el fin de que reaccione con el material [105]. Así, se han usado atmósferas de hidrógeno para producir hidruros [106-108] y de nitrógeno o amoníaco para producir nitruros [33,109,110].

- Velocidad del molino

Es lógico que una velocidad de giro mayor conlleve una mayor energía de molienda. No obstante, la velocidad tiene ciertas limitaciones, bien por el tipo de molino empleado, o bien por el valor de la temperatura que se alcanza en el proceso. De este modo, hay ocasiones en que altas velocidades de molienda son requeridas con el fin de elevar la temperatura y activar procesos de difusión. Sin embargo, en otros casos una alta temperatura puede acelerar procesos de transformación y descomponer soluciones sólidas supersaturadas o fases metaestables [111].

- Tiempo de molienda

El tiempo de molienda es función de otros parámetros tales como la relación de carga, la temperatura y la velocidad del molino, siendo éste último uno de los de mayor influencia. En cualquier caso, es conveniente tener presente que un tiempo de molienda más largo de lo necesario puede dar lugar a fases no deseadas y contaminación.

2.4.3 APLICACIONES

El aleado mecánico ha sido aplicado a materiales metálicos, cerámicos, poliméricos y materiales compuestos e incluso, como se ha comentado anteriormente, mezclas de polvos dúctil-dúctil, dúctil-frágil y frágil-frágil.

En cuanto a la aplicación industrial de esta técnica de procesado, así como de los materiales sintetizados a partir de ella, cabe destacar que son diversas, incluyendo síntesis y procesado de materiales avanzados, nanocomposites, catalizadores o materiales de almacenamiento de hidrógeno. No obstante, es en el sector de los tratamientos térmicos, tratamientos de vidrios, producción energética, industria aeroespacial y de automoción donde ha adquirido mayor relevancia.

Un aspecto importante de esta técnica de procesado es que permite inducir reacciones químicas a temperatura ambiente o al menos a temperaturas muy por debajo de la requerida normalmente para producir metales puros o nanocomposites,

así como otros materiales de uso comercial [112,113]. Asimismo, también es posible conseguir fases estables y metaestables como fases amorfas [114-116] y soluciones sólidas sobresaturadas [117-121], fases cuasicristalinas, o incluso producir una fina dispersión de partículas de una segunda fase y reducir el tamaño grano.

Por otra parte, el aleado mecánico permite sintetizar aleaciones que no pueden realizarse por métodos convencionales. Este es el caso, por ejemplo, de dos metales con diferente punto de fusión o cuando la temperatura de fusión de uno de los metales está por encima de la temperatura de vaporización del otro. Así, en el primer caso al enfriar la mezcla el metal con mayor punto de fusión solidifica antes separándose del otro (aleaciones cobre-plomo), mientras que en el segundo caso ocurre que antes de fundir el segundo metal el otro comienza a vaporizarse (aleaciones de níquel y hierro con litio y cesio). La ventaja del aleado mecánico es que al llevarse a cabo el proceso en estado sólido las diferentes temperaturas de fusión o ebullición de los materiales a alear no son factores determinantes en el proceso.

2.4.3.1 SÍNTESIS DE MATERIALES NANOCRISTALINOS

Los materiales policristalinos con un tamaño de cristal entre 1 y 100 nm en al menos una dimensión son denominados nanocristalinos. Estos materiales exhiben una combinación de propiedades tanto físicas como químicas de gran interés. Aunque se han obtenido materiales nanocristalinos por medio de técnicas en fase gaseosa, en fase líquida y en estado sólido, es el aleado mecánico el que permite obtener de una forma sencilla, y a temperatura ambiente, cantidades notables de material. Entre 1987 y 1988 se obtuvieron mediante aleado mecánico los primeros materiales nanocristalinos [122,123] y con el tiempo se ha ido aplicando para la síntesis de diferentes aleaciones, metales puros e intermetálicos con estructura nanocristalina [83,124-133]. La obtención de materiales con estructura nanocristalina a partir de molienda mecánica se produce debido a la formación de bandas de cizalladura, las cuales aparecen como consecuencia de las elevadas tasas de deformación introducidas durante el proceso. Estas bandas tienen una anchura

aproximada de 0.5-1.0 μm y contienen una alta densidad de dislocaciones. La continua deformación introducida durante el proceso hace que aumente la densidad de dislocaciones hasta alcanzar un punto crítico. Por encima de dicho punto, se forman límites de grano de ángulo pequeño en el cristal, quedando éste dividido en subgranos cuya formación hace que disminuya la deformación de la red. Finalmente, se obtienen granos con una orientación totalmente aleatoria y con una distribución de tamaños estrecha. El refinamiento del tamaño de grano durante las primeras etapas del proceso de molienda viene descrito por la expresión:

$$d = kt^{-2/3} \quad (4)$$

siendo d el tamaño de grano, t el tiempo de molienda y k una constante [134]. Existe, por tanto, un valor de tamaño de grano función de la deformación plástica introducida y de la capacidad de recuperación y recrystalización del material, el cual no puede ser reducido más por molienda mecánica [135,136]. Asimismo, se ha visto que el tamaño de grano mínimo alcanzable es inversamente proporcional a la temperatura de fusión de materiales con estructura fcc, mientras que en estructuras bcc y hcp permanece constante [90,124].

2.4.3.2 SÍNTESIS MECANOQUÍMICA O MECANOSÍNTESIS

La mayoría de las reacciones de mecano-síntesis consisten en la reducción de un óxido metálico (MO) con un metal más reactivo para así obtener el metal puro a partir del óxido [137-140]:



No obstante, sulfuros y cloruros metálicos también pueden ser reducidos al metal puro [141-143]. Las reacciones de mecano-síntesis también se han usado para sintetizar gran variedad de segundas fases como carburos, boruros, nitruros, fluoruros y óxidos [144,145], que al ser de naturaleza nanocristalina mejoran notablemente las propiedades mecánicas. [141,142,143] [144,145]

Aunque en el año 1894 se vio que algunas reacciones químicas podían ser activadas mecánicamente, no fue hasta 1989 cuando empezó a utilizarse el aleado mecánico para inducir reacciones químicas sólido-sólido o líquido-sólido [137,146].

En general, si se pretenden conseguir tasas de producción aceptables, las reacciones en estado sólido deben realizarse a elevadas temperaturas. Esto es debido a que durante la reacción la fase producto se forma sobre la superficie de los reactivos. De este modo, se va formando una capa cuyo espesor aumenta con el tiempo de reacción. Sin embargo, para que la reacción se lleve a cabo completamente, la temperatura tiene que ser lo bastante alta como para permitir la difusión de los átomos de los reactivos a través de la fase producto. En este sentido, el aleado mecánico es capaz de aumentar la cinética de la reacción a la vez que reduce la temperatura. Dado que durante el aleado mecánico el tamaño de las partículas disminuye, el área superficial de las partículas reactivo aumenta ofreciendo superficies nuevas, las cuales entran en contacto repetidamente durante el aleado mecánico. Así, tanto la alta densidad de defectos creados a lo largo del proceso como la ausencia de una capa de la fase producto sobre la superficie de las partículas reactivo, permiten acelerar el proceso de difusión y reducir la temperatura de reacción. Sin embargo, durante el aleado mecánico la reacción puede ocurrir bien de forma gradual y localizada en cada colisión, o bien de manera instantánea y general a través de una reacción de combustión de auto-propagación [147]. Esto último se consigue tras un tiempo crítico de molienda denominado tiempo de ignición (t_{ig}), en el cual se alcanza la temperatura de ignición (T_{ig}) necesaria para desencadenar la reacción. Así, cuando la temperatura generada por el impacto de las bolas (T_c), la cual aumenta con el tiempo de molienda, alcanza el valor de T_{ig} se produce la reacción. Asimismo, resulta lógico pensar que las reacciones de mecanosíntesis llevadas a cabo por aleado mecánico tengan una fuerte dependencia de parámetros como la temperatura de molienda, la relación de carga, uso de ACP, diámetro de las bolas y la proporción de los reactivos.

El estudio llevado a cabo en la presente Tesis se basa en reacciones de mecanosíntesis por aleado mecánico en sistemas sólido-gas (Al-NH₃). No obstante,

también se dan reacciones sólido-sólido debido a la cera orgánica empleada como ACP, las cuales dan lugar a la formación de carburos.

2.4.3.3 SÍNTESIS DE INTERMETÁLICOS

A elevada temperatura, los intermetálicos poseen una alta resistencia, buena rigidez y excelente resistencia a la oxidación y a la corrosión. Sin embargo, a temperatura ambiente su ductilidad y tenacidad son bajas debido a la escasa movilidad de las dislocaciones en el material. En consecuencia, los intermetálicos han quedado excluidos en aplicaciones industriales. No obstante, el aleado mecánico permite mejorar la ductilidad de los intermetálicos a temperatura ambiente reduciendo el tamaño de grano, mejorando la movilidad de las dislocaciones debido al orden introducido en la red y modificando su estructura cristalina en una más simétrica.

La síntesis de intermetálicos mediante aleado mecánico puede llevarse a cabo durante el proceso de aleado en sí [148,149] como consecuencia del calentamiento local del polvo al impactar las bolas durante la molienda. O bien puede producirse posteriormente durante un tratamiento térmico que permita su cristalización [150]. Además, mediante aleado mecánico pueden obtenerse tanto fases intermetálicas cuasicristalinas [151-155] como cristalinas en equilibrio [156-158] y metaestables [114,159,160].

2.4.3.4 SÍNTESIS DE SOLUCIONES SÓLIDAS SOBRESATURADAS

La extensión de los límites de solubilidad en algunos sistemas de aleaciones ha sido conseguido mediante técnicas de procesamiento de no equilibrio como la solidificación rápida (*RSP*, *Rapid Solidification Processing*) y la deposición de vapor [161,162]. El aleado mecánico de una mezcla de polvos elementales binaria o de mayor orden también permite la obtención de soluciones sólidas sobresaturadas metaestables [163,164]. Incluso es posible formar soluciones sólidas sobresaturadas en sistemas que son inmiscibles en condiciones de equilibrio. Un ejemplo de esto son las aleaciones Cu-Cr, Ti-Al y Mg-Fe, las cuales alcanzan solubilidades del 50, 35 y 20%, respectivamente [165-167]. No obstante, en los comienzos del aleado mecánico

este hecho no despertó un gran interés, siendo considerado como un efecto secundario durante la amorfización de mezclas de polvos metálicos.

Durante el aleado mecánico de una mezcla de polvos elementales tiene lugar una interdifusión entre los componentes. De este modo, conforme progresa la difusión, el límite de solubilidad aumenta con el tiempo de molienda hasta alcanzar un nivel de sobresaturación [168], como se muestra en la Figura 2.13. Este nivel de saturación es denominado límite de solubilidad sólida alcanzable por aleado mecánico, no pudiéndose extender los límites de solubilidad por encima de él.

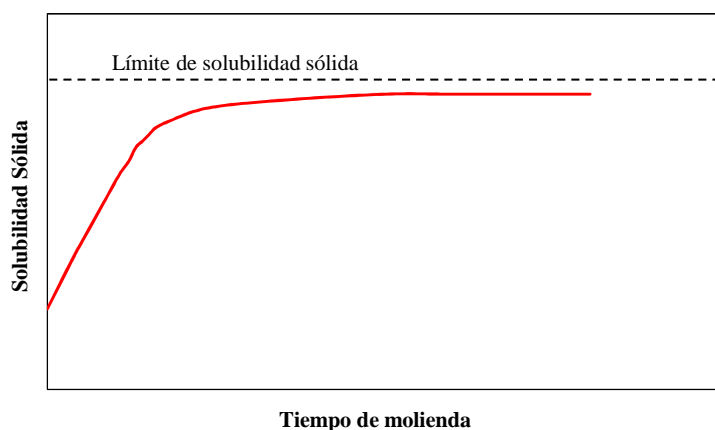


Figura 2.13. Evolución de la solubilidad sólida de una mezcla de polvos con el tiempo de aleado mecánico.

Por otro lado, cuando la mezcla binaria forma un sistema isomorfo, el parámetro de red de uno de los constituyentes aumenta con el tiempo de molienda, mientras que el del otro disminuye. Finalmente, cuando se alcanza el estado estacionario ambos parámetros de red se unen dando lugar a una solución sólida homogénea (Figura 2.14).

No obstante, los motivos que llevan a la extensión de los límites de solubilidad durante el aleado mecánico no están del todo claros. En principio, se pensaba que era debido a un equilibrio metaestable entre una solución sólida y una fase amorfa de la mezcla de polvos aleados, estando limitada la extensión de los límites de solubilidad a aquella composición a la cual se empieza a formar la fase amorfa [169,170]. Sin embargo, más tarde se vio que los límites de solubilidad también se podían extender sin necesidad de la aparición de fase amorfa [171].

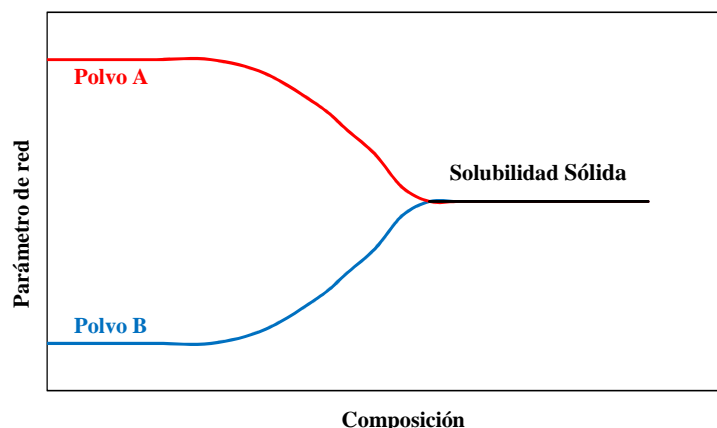


Figura 2.14. Evolución del parámetro de red de una aleación de polvos binaria durante el aleado mecánico.

Por otra parte, algunos autores relacionan la formación de soluciones sólidas sobresaturadas con la formación de fases nanocristalinas [172], comprobándose en diversos trabajos que la reducción del tamaño de partícula/cristalito por aleado mecánico produce una extensión de los límites de solubilidad de la mezcla de polvos [173,174]. Además, la alta densidad de dislocaciones introducida en las partículas durante el aleado mecánico favorece la extensión de los límites de solubilidad [175,176]. Así, durante el proceso de aleado, la formación de fases nanocristalinas aumenta notablemente el volumen de límites de grano, a la vez que la gran cantidad de defectos estructurales y tensiones introducidas en las partículas incrementan la difusividad de los átomos. Esta rápida difusividad se traduce en la sustitución, en los límites de grano, de los átomos de disolvente por átomos de soluto y viceversa, lo cual lleva a una rápida homogeneización y a la formación de soluciones sólidas. Así, se ha visto en diversos trabajos que efectivamente la formación de soluciones sólidas sobresaturadas más homogéneas son debidos a incrementos de difusividad, los cuales están motivados por la presencia de defectos estructurales y tensiones locales en cristales nanométricos [177,178].

2.4.3.5 SÍNTESIS DE ALEACIONES REFORZADAS POR DISPERSIÓN

El aleado mecánico permite crear una dispersión, de cualquier fase insoluble en líquido, dentro de un metal o una aleación de un polvo metálico. La creación de

dicha dispersión se basa en una combinación de polvos dúctil-frágil creándose durante el proceso de aleado una matriz de material dúctil donde se encuentran dispersas partículas de material frágil. La síntesis de las aleaciones reforzadas por dispersión constituyen el origen del aleado mecánico, al aplicarse esta técnica para desarrollar superaleaciones de base níquel reforzadas con óxido de torio o itrio [179-181]. El éxito de estas aleaciones propició el desarrollo de las aleaciones de aluminio reforzadas por dispersión. Dado que en el aluminio las partículas están cubiertas por una capa de óxido de aluminio, durante el proceso de aleado, dichas capas son fracturadas e incorporadas al interior de las propias partículas. Como además el aluminio es un polvo metálico dúctil, para su procesado suele incluirse ACP con objeto de reducir la soldadura en frío de las partículas. La descomposición durante la molienda del ACP, generalmente orgánico, da lugar además a la formación de carburos. La combinación de dispersoides de óxidos y de carburos produce un refuerzo que mejora las propiedades del material tales como resistencia mecánica, tenacidad a la fractura, resistencia a la corrosión bajo tensiones o la fatiga [182].

2.4.3.6 SÍNTESIS DE ALEACIONES METAESTABLES

La formación de una fase cristalina constituye un estado de equilibrio cuya energía libre de Gibbs (G_e) tiende a ser la más baja posible. Por el contrario, las fases amorfas constituyen estados metaestables o de inequilibrio de la materia y, en consecuencia, su energía libre (G_a) será mayor. Existe por tanto una barrera energética que impide la transformación espontánea de una fase cristalina en una amorfa (Figura 2.15). Así, para que esta transformación tenga lugar es necesario sacar del equilibrio al sistema y llevarlo a un estado con una energía libre de Gibbs (G_{ne}) mayor que la del estado amorfo. Dependiendo del proceso, dicho estado puede ser una fase intermetálica, una fase intermetálica como consecuencia de la introducción de defectos en la red, una fase intermetálica lejos del equilibrio o bien dos o más metales cristalinos elementales si la aleación tiene una entalpía libre de mezcla negativa.

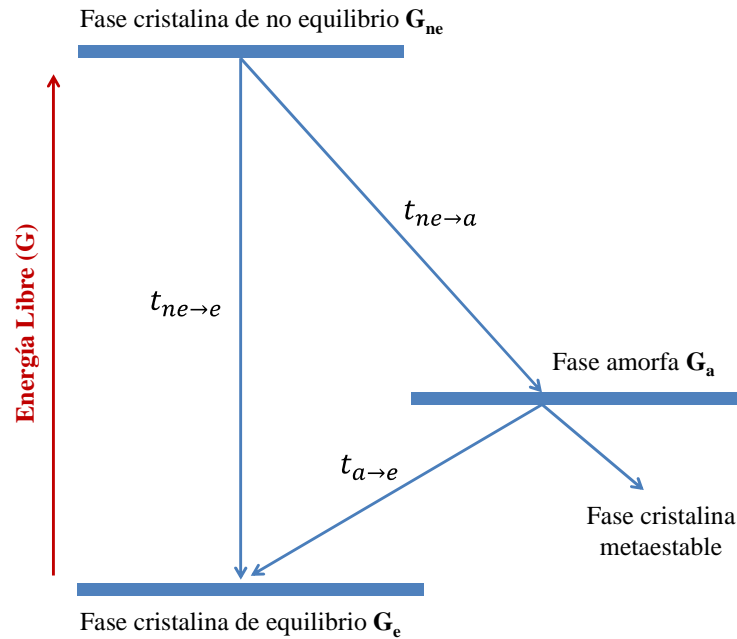


Figura 2.15. Diagrama de las energías libres de Gibbs en transformaciones cristalinas-amorfas.

Como se puede observar en la Figura 2.15 a partir de dicho estado de no equilibrio el sistema puede evolucionar disminuyendo su energía libre por la formación de una fase amorfa o por la formación de una fase cristalina de equilibrio. Evidentemente, la fase cristalina es más favorable que la amorfa, puesto que lleva al sistema a un estado menos energético y por lo tanto, más estable. Sin embargo, la evolución del sistema depende de la escala de tiempo empleada por el sistema para ejecutar dicha transformación. Así, la formación de la fase amorfa, aunque más energética, se ve favorecida si la reacción de formación es mucho más rápida que la fase cristalina [183]. Para ello deben satisfacerse las siguientes condiciones:

$$1) \ t_{ne \rightarrow a} \ll t_{ne \rightarrow e}$$

$$2) \ t_{ne \rightarrow a} \ll t_{a \rightarrow e}$$

donde $t_{i \rightarrow j}$ representa la escala de tiempo de la transformación.

A partir de la condición (1) se tiene que el estado de no equilibrio no se transformará directamente en el de equilibrio, mientras que la condición (2) establece que alcanzado el estado amorfo, éste no evolucionará durante el proceso al estado de equilibrio, es decir, no cristalizará. Para asegurar esta última condición deben escogerse bien las condiciones cinemáticas del proceso. De este modo, para evitar la transformación del estado amorfo al cristalino el proceso debe llevarse a cabo por debajo de la temperatura de cristalización. Bajo estas condiciones se obtiene finalmente un sistema amorfo. No obstante, aunque en principio se pueda pensar que cualquier aleación puede hacerse amorfa, no es del todo cierto. Así, la constitución del producto final vendrá determinada, principalmente, por algunas variables del proceso. Entre dichas variables está la energía de molienda, la temperatura de molienda o la presencia de impurezas. De este modo, aumentando la energía de molienda, por medio de una relación de carga bola-polvo o una velocidad del rotor mayor, la deformación y la concentración de defectos en los polvos se incrementa, lo cual permite lograr más fácilmente la amorfización. Sin embargo, el empleo de una mayor energía redundará en temperaturas más altas del proceso que pueden desencadenar la cristalización de la fase amorfa. En consecuencia, el equilibrio entre ambos factores determinará la naturaleza de la fase final. En cuanto a la presencia adicional de otros elementos, éstos en algunos casos pueden favorecer la síntesis de fase amorfa [184], mientras que en otros afectan negativamente a su estabilidad [185].

2.4.4 MECANISMOS DE ENDURECIMIENTO

Existen diferentes formas de reforzar un material cristalino aunque todas ellas buscan un mismo objetivo, reducir la movilidad de las dislocaciones. Así, la presencia de átomos de impurezas o de partículas de segundas fases producen una distorsión en la red cristalina del material que dificulta el deslizamiento de las dislocaciones. Del mismo modo, el aumento de los límites de grano por afino de estos y el aumento de la densidad de las dislocaciones por deformación en frío de material supone también obstáculos en su movilidad.

2.4.4.1 ENDURECIMIENTO POR PARTÍCULAS DE SEGUNDAS FASES

Las partículas de segundas fases son agregados de átomos con tamaños del orden de $0.1\ \mu\text{m}$ o menores. Es conveniente resaltar que para un óptimo reforzamiento del material por partículas de segundas fases es mejor una alta densidad de partículas pequeñas, a una menor densidad de partículas de mayor tamaño. Y es que como resulta lógico, una menor densidad de partículas equivale a distancias promedio entre las mismas mayores. Al tener las dislocaciones una longitud finita, las partículas apenas entorpecerán su movimiento y conseguirán eludirlas y continuar deslizándose por el material. Sin embargo, cuando la densidad de partículas de segundas fases es alta, la distancia entre ellas resulta pequeña. De este modo, las partículas pueden suponer un obstáculo infranqueable para las dislocaciones, a menos que se incremente el esfuerzo externo, lo que será percibido como un endurecimiento del material.

No obstante, el tamaño y la naturaleza de las partículas también influyen en el grado de endurecimiento del material, pues determinan el modo de interacción con las dislocaciones y la distancia a la que éstas empiezan a sentir sus efectos. Respecto al tamaño, las partículas pequeñas resultan más efectivas, ya que las dislocaciones interaccionan más fuertemente con objetos de dimensiones similares a sí mismas. El otro aspecto determinante es la naturaleza de la interficie que forma con la matriz. Así, en los denominados *precipitados coherentes* (Figura 2.16a) todos los planos atómicos de la red de la matriz continúan a través del precipitado. Como consecuencia, del diferente parámetro de red de la matriz y el precipitado se producirán pequeñas distorsiones elásticas. Cuando la diferencia entre ambos parámetros de red es muy grande se crearán en la interficie dislocaciones en cuña para compensar la distorsión. En este caso, el precipitado resulta *semicoherente*, ya que algunos de los planos atómicos entre la matriz y el precipitado se interrumpirán en la interficie. También puede ocurrir que la estructura cristalina de ambas fases sea muy distinta, de modo que ambas quedan separadas por una interficie en la que no existe apenas continuidad de planos. Se dice entonces que el precipitado es *incoherente* con la matriz (Figura 2.16b).

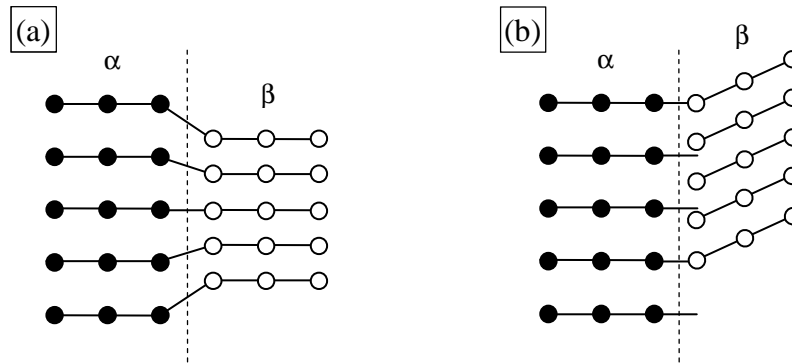


Figura 2.16. Esquema de la estructura de un límite fase (a) coherente y (b) incoherente.

La importancia de la naturaleza de las interfaces reside en el hecho de que condicionan fuertemente la interacción con las dislocaciones. En el caso de interfaces coherentes, éstas permiten el paso de las dislocaciones que cortan la propia partícula de precipitado (Figura 2.17), siempre y cuando se consiga vencer el efecto de frenado que introducen, principalmente, la distorsión elástica que origina la partícula en su entorno.

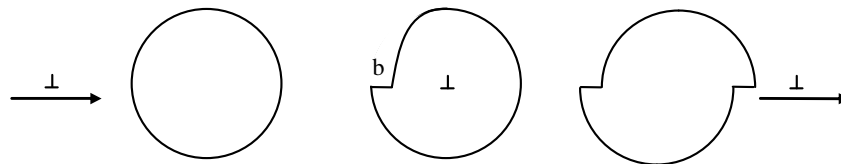


Figura 2.17. Corte de un precipitado coherente por una dislocación en cuña.

Por otro lado, las interfaces *semicoherentes*, y aún más las *incoherentes*, constituyen obstáculos para las dislocaciones que no pueden atravesarlos y en consecuencia tienen que rodearlos, mecanismo conocido como *bucles de Orowan* (Figura 2.18).

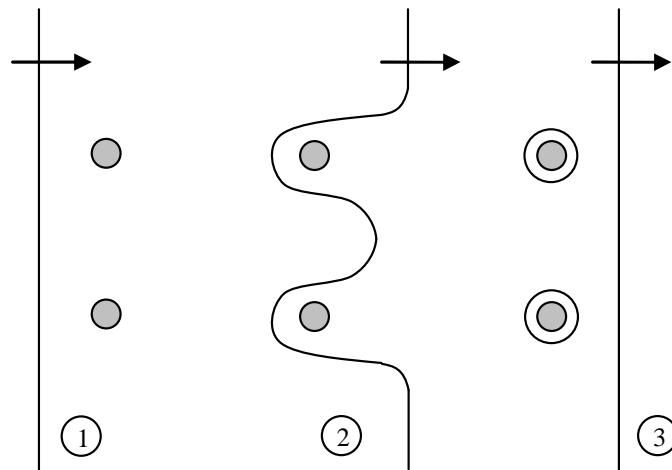


Figura 2.18. Formación de bucles de Orowan por la interacción de una dislocación con un precipitado incoherente.

La forma en que las partículas de segundas fases aparecen en el material determina el tipo de endurecimiento:

- a) Endurecimiento por dispersión. Se produce cuando las partículas se forman a partir de una segunda fase finamente dispersa en el material. La baja solubilidad de la segunda fase a temperatura ambiente hace que este endurecimiento se pueda aplicar prácticamente en cualquier sistema manteniéndose estable incluso a elevadas temperaturas. Generalmente, las partículas endurecedoras son incoherentes con la matriz de modo que las dislocaciones tienden a rodearlas formando bucles de Orowan.
- b) Endurecimiento por envejecimiento. En este caso, el origen de las partículas se debe a precipitados de soluciones sólidas sobresaturadas. Es por ello que este mecanismo de endurecimiento es también conocido como endurecimiento por precipitación. No obstante, una aleación será endurecible por envejecimiento sólo si la solubilidad de al menos uno de los elementos disminuye con la temperatura. El tratamiento térmico necesario para reforzar el material implica tres etapas; la primera es un tratamiento de solubilidad a alta temperatura, la segunda un enfriamiento rápido, normalmente hasta temperatura ambiente, para obtener la solución sólida sobresaturada y por

último un tratamiento térmico controlado para descomponerla y formar precipitados.

En el desarrollo de esta investigación se ha tratado de propiciar la dispersión de carburos, nitruros, óxidos y carbonitruros como medio de refuerzo y para, además, dificultar el crecimiento de grano durante el sinterizado de los polvos molidos.

2.4.4.2 ENDURECIMIENTO POR SOLUCIÓN SÓLIDA

En este caso, el elemento endurecedor son átomos, bien de sustitución o bien intersticiales que se encuentran en el material en solución sólida. La incursión de estos átomos en la red cristalina genera un campo de tensiones de naturaleza elástica en torno a cada uno. Estos campos de tensiones, suponen auténticos “baches” en los planos de deslizamiento, entorpeciendo el movimiento de las dislocaciones y, en consecuencia, aumentando la resistencia al deslizamiento. Así, cuando un campo de tensiones interacciona con el de una dislocación se crea una energía de interacción (E_I) entre ambos. Dicha energía de interacción puede ser positiva o negativa en función del tamaño del átomo de soluto con respecto a los átomos de la red y de su posición respecto al plano de deslizamiento de la dislocación. De este modo, si $E_I < 0$ la dislocación será atraída hacia el átomo de soluto y si $E_I > 0$ será repelida.

Dado que la distorsión generada en la red aumentará con la concentración de átomos de soluto, es lógico pensar que también lo hará el endurecimiento conseguido. Y efectivamente así sucede, pues la contribución de la solución sólida al esfuerzo tangencial requerido para mover una dislocación resulta ser directamente proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de soluto. No obstante, este tipo de endurecimiento está muy limitado, puesto que la cantidad de soluto disuelta en un material a temperatura ambiente suele ser pequeña. A este respecto, el aleado mecánico permite obtener con facilidad soluciones sólidas sobresaturadas, mejorándose así el efecto endurecedor.

2.4.4.3 REFORZAMIENTO POR AFINO DE GRANO

Los límites de grano de los materiales cristalinos son regiones de gran desajuste atómico y, por tanto, constituyen barreras muy efectivas para reducir la capacidad de deslizamiento de las dislocaciones por el material. Al tratarse de defectos superficiales el refuerzo proporcionado al material es mayor que el de los defectos lineales o puntuales. Además, su influencia resulta más efectiva cuanto mayor es la desorientación cristalográfica entre los granos, ya que a la dislocación le resulta más difícil pasar de un grano a otro. A pesar de ello, si se quiere obtener un aumento considerable de la resistencia el tamaño de grano debe reducirse a tamaños del orden de al menos una micra o inferiores. Dado que una dislocación no puede saltar un límite de grano, éstas se irán apilando y la concentración de tensiones crecerá con el número de dislocaciones apiladas. De este modo, cuanto mayor sea el grano mayor podrá ser el número de dislocaciones apiladas. Para un determinado número de apilamientos la concentración de tensiones puede llegar a ser lo bastante alta como para activar las dislocaciones en el grano adyacente. Por el contrario, cuando el grano es muy pequeño la cantidad de dislocaciones apiladas y, en consecuencia, la concentración de tensiones será menor. La ecuación de Hall-Petch establece la relación entre el límite elástico de un material policristalino y su tamaño de grano:

$$\sigma_{ys} = \sigma_0 + k_y d^{-1/2} \quad (6)$$

donde σ_{ys} es el límite elástico, σ_0 es una constante del material que representa la tensión necesaria para desplazar una dislocación no bloqueada a lo largo de un plano de deslizamiento, k_y es el coeficiente de endurecimiento característico de cada material y d el tamaño de grano. Como puede deducirse de esta ecuación, si los granos son pequeños será necesario aplicar una tensión externa para lograr que las dislocaciones continúen deslizándose en el grano adyacente. De este modo, se puede pensar que un material se hará enormemente resistente si sus granos son extremadamente pequeños. Sin embargo, parece haberse constatado experimentalmente que por debajo de un tamaño de unos 10 nm este

endurecimiento no es efectivo, pues comienza a actuar un nuevo mecanismo de fluencia en el que interviene el deslizamiento de los propios granos.

2.5 PRENSADO DE LOS POLVOS

El prensado de los polvos tiene una gran influencia en las propiedades finales de la pieza y, por tanto, en el uso práctico que ésta vaya a tener. En consecuencia, es necesario obtener tras el prensado piezas en verde con una densidad uniforme. La importancia de este parámetro se pone de manifiesto en la (Tabla 2.3) donde se muestra un acero con un contenido de carbono del 0.05% y diferentes grados de prensado [186]. Como puede apreciarse, las propiedades mecánicas mejoran al aumentar la densidad.

Tabla 2.3. Variación con la densidad tras el prensado de las propiedades finales de un acero.

Material	Límite Elástico (MPa)	Resistencia a tracción (MPa)	Densidad (g/cm ³)
F-0005-15	124.1	165.5	6.10
F-0005-20	158.6	220.6	6.60
F-0005-25	193.1	262.0	6.90

El prensado consiste en el llenado de la cavidad de una matriz con polvo, aplicación de carga por medio de unos punzones y la extracción de la pieza de la matriz. Aunque en principio se trata de un proceso sencillo, presenta ciertas complicaciones en la práctica. La primera de ellas es que en todo proceso de prensado se ejercen fuerzas de rozamiento entre los punzones y la pared interna de la matriz, entre las partículas de polvo y la matriz, y entre las partículas de polvo individuales. Esto provoca que la presión ejercida no sea homogénea ni se distribuya uniformemente en el material. La Figura 2.19 muestra la distribución de densidades real para una muestra de polvo de níquel como consecuencia de las fuerzas de rozamiento [187].

Como puede verse en dicha figura, las densidades más bajas se alcanzan en la parte inferior del compacto. Con el fin de evitar esto, y conseguir densidades más uniformes, se puede aplicar presión sobre los punzones de ambas caras en lugar de sobre uno. Aunque esto mejora la distribución de las densidades, la zona central de la pieza presenta una densidad menor.

Otra de las complicaciones durante el prensado es debido a la geometría de la pieza a fabricar. Una de las ventajas de la pulvimetalurgia es que permite hacer piezas complejas reduciendo, y en muchos casos eliminando, etapas de proceso secundario. En consecuencia, es común encontrarse con piezas de geometría compleja, las cuales presentan en la dirección de compactación varios niveles, cada uno con un espesor diferente. En estos casos, la pieza debe ser prensada de forma simultánea, utilizando diferentes punzones para cada nivel, los cuales han de moverse de forma independiente y ejerciendo una presión diferente en función del espesor de la pieza en dicho nivel.

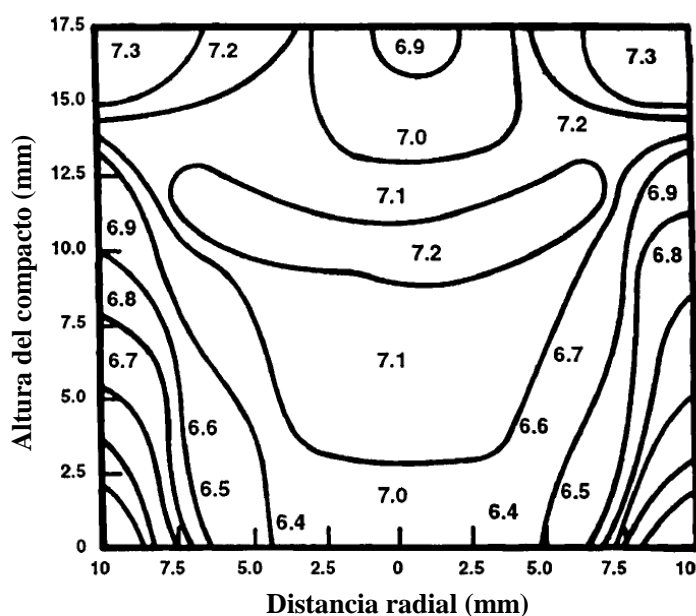


Figura 2.19. Distribución de la densidad de una muestra de polvo de níquel obtenida mediante prensado uniaxial de simple efecto (densidades en g/cm^3).

Antes de prensar cualquier polvo es conveniente obtener su curva de compresibilidad con objeto de determinar la presión necesaria para alcanzar el valor de densidad requerido. Estas curvas se obtienen mediante ensayos standard sobre probetas cilíndricas y representan la densidad en función de la presión aplicada. En la Figura 2.20 se muestran las curvas de compresibilidad de distintos materiales. Estas curvas tienen un comportamiento asintótico, aumentando rápidamente al principio y haciéndolo después cada vez más lento. Este comportamiento impide

aumentar la densidad por encima de un valor determinado, pues grandes aumentos de presión tan sólo consiguen un ligero incremento de la densidad. Si se quieren alcanzar densidades más altas se puede optar por hacer un doble ciclo de prensado-sinterizado.

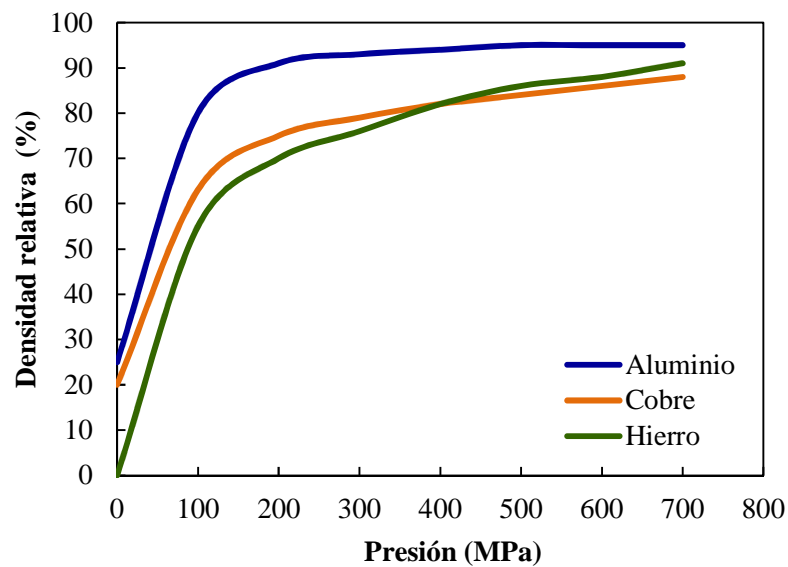


Figura 2.20. Curvas de compresibilidad de algunos polvos metálicos.

2.6 SINTERIZACIÓN

La sinterización es un tratamiento térmico usado para producir materiales y componentes de densidad controlada a partir de polvos metálicos y/o cerámicos, los cuales se unen formando un cuerpo continuo y coherente por aplicación de energía térmica a una temperatura inferior a la de fusión del constituyente principal. Así, a partir del control de las variables de dicho tratamiento es posible diseñar aspectos microestructurales de la pieza, tales como tamaño de grano, densidad y tamaño y distribución de segundas fases que se puedan formar.

2.6.1 MÉTODOS DE SINTERIZACIÓN

Principalmente, los procesos de sinterización pueden dividirse en dos tipos: sinterización en estado sólido y sinterización en estado líquido. En el primer caso, la densificación del polvo se produce totalmente en estado sólido, mientras que en el segundo caso parte de la mezcla de polvos funde, produciéndose la densificación en presencia de un líquido. A partir de la Figura 2.21 se puede observar que para la mezcla de polvos A-B el tratamiento de sinterización a la temperatura T_1 y composición X_1 se produce en estado sólido. Por el contrario, si para la misma composición el tratamiento se realiza a la temperatura T_3 la sinterización ocurrirá en estado líquido.

Durante la sinterización en fase sólida, la densificación del material se lleva a cabo fundamentalmente en tres etapas:

- a) **Inicial.** Durante esta etapa se forman cuellos de unión entre las partículas de polvo, los cuales van creciendo con el tiempo.
- b) **Intermedia.** Se caracteriza por la etapa de densificación y crecimiento de grano. En esta etapa, las uniones entre las partículas se hacen tan grandes que éstas empiezan a perder su identidad individual, obteniéndose una red poros abiertos a la superficie.
- c) **Final.** Se caracteriza por ser la etapa donde la porosidad abierta de la etapa anterior se cierra adquiriendo una geometría esférica.

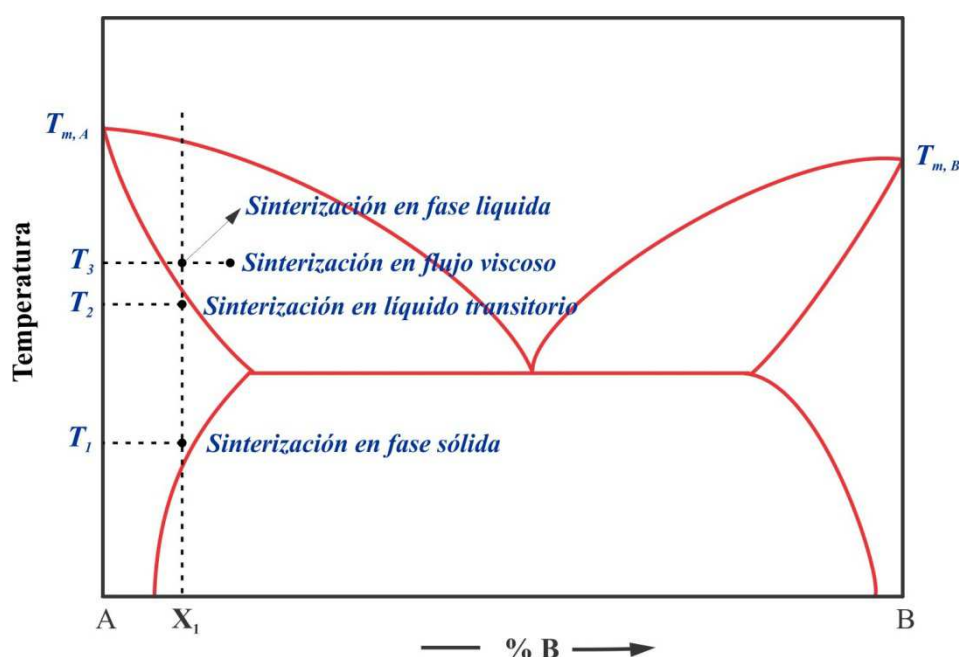


Figura 2.21. Representación gráfica de los procesos de sinterización en fase sólida y fase líquida a partir de un diagrama de fases.

En cuanto a la sinterización en fase líquida, esta abarca una etapa más como consecuencia de la aparición del material fundido:

- Inicial.** Durante el calentamiento, y antes de la formación de la fase líquida, la sinterización se produce en estado sólido.
- Reordenamiento.** Se caracteriza por la aparición de una fase líquida, la cual acelera los procesos de densificación mediante fuerzas capilares. No obstante, la velocidad de densificación disminuye con el tiempo, ya que la rápida reducción de porosidad provoca un incremento la viscosidad del sistema.
- Solución-reprecipitación.** Tras la disminución de los fenómenos de densificación y reordenamiento de la etapa anterior pasan a ser dominantes los fenómenos de solubilidad y difusividad.
- Final.** Densificación lenta del material en estado sólido. Esta etapa tiende a ser corta, pues su prolongación trae consigo una disminución de las propiedades.

En general, la sinterización en fase líquida comparada con la sinterización en fase sólida permite un mejor control de la microestructura y una reducción de los costes del proceso, aunque degrada las propiedades mecánicas. Sin embargo, muchos productos basados en las propiedades de la fase presente en los límites de grano deben ser sinterizados en fase líquida. Resultando, en estos casos, el control de la cantidad y composición de la fase líquida de gran importancia para la microestructura y las propiedades de la pieza.

No obstante, existen otros tipos de sinterización como la sinterización en flujo viscoso y en líquido transitorio. La sinterización en flujo viscoso se produce cuando la fracción volumétrica de líquido es bastante alta, de modo que la completa densificación de la pieza se puede lograr mediante una mezcla viscosa líquido-granos sin que la morfología de los granos cambie durante la densificación. Por otra parte, la sinterización en líquido transitorio es una combinación de sinterización en fase líquida y en fase sólida. En este caso, se forma una fase líquida en las etapas iniciales del proceso, la cual desaparece posteriormente completándose el proceso en estado sólido. En la Figura 2.21 se puede apreciar este tipo de sinterización para el caso en que la mezcla de polvos A-B a la composición X_1 son calentados a una temperatura superior a la eutéctica, pero por debajo de la línea solidus, por ejemplo a la temperatura T_2 . Al calentar por encima de la temperatura eutéctica de A-B se formará un líquido durante el calentamiento de la mezcla de polvos. Sin embargo, durante la sinterización el líquido desaparece, ya que bajo tales condiciones la fase de equilibrio es una fase sólida.

2.6.2 FUERZA MOTRIZ DE LA SINTERIZACIÓN

El sinterizado activa procesos de transporte de masa por acción de la temperatura produciendo un reforzamiento entre las partículas, un cambio de su geometría y una reducción de la porosidad. Desde un punto de vista termodinámico, el sistema evoluciona tratando de reducir la energía interna del sistema de partículas. De este modo, las fuerzas motrices (f_m) de la sinterización son la reducción de la energía libre superficial (ΔG_s), la menor tensión de vapor en los cuellos de unión entre

partículas y la mayor concentración de vacantes en dichas zonas. Tales fenómenos inducen mecanismos de transporte de material que dependen del tamaño de partícula, radio del cuello, temperatura y tiempo dado al sistema. Así, los fenómenos de transporte de masa activados durante la sinterización tratan, por un lado, de redondear las partículas y por otro, favorecer su unión. Ambos procesos dan lugar a una disminución de la energía libre superficial. En el primer caso, porque cuanto más esférica sea la partícula menor será su superficie y en consecuencia, su energía libre superficial disminuirá. En el segundo caso ocurre, que al ser menor la superficie del conjunto (Figura 2.22) la energía libre superficial disminuye.

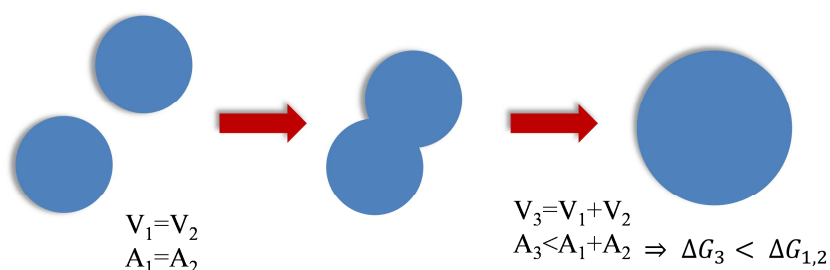


Figura 2.22. Disminución de la energía superficial por la unión de dos partículas.

Por otro lado, la menor tensión de vapor (σ) en las zonas cóncavas respecto a las convexas junto con la mayor concentración de vacantes (δ_v) en los cuellos, lo cual favorece los procesos de difusión promueven el crecimiento de éstos (Figura 2.23).

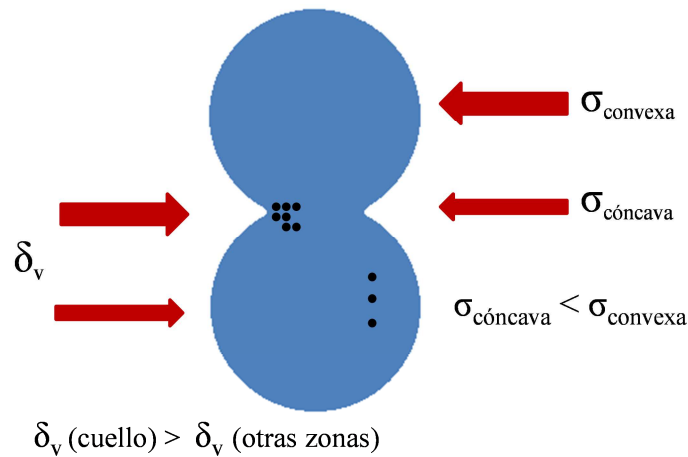


Figura 2.23. Crecimiento del cuello de unión de granos como consecuencia de la tensión de vapor y la concentración de vacantes.

El fenómeno por el cual el área superficial total se reduce dando lugar a partículas con un tamaño medio mayor se denomina engrosamiento (Figura 2.22). Sin embargo, durante el sinterizado también puede ocurrir que las partículas se unan eliminando los espacios entre ellas creando límites de grano (Figura 2.22). Al ser el área de un borde de límite menor que el área superficial de las partículas libres, su energía superficial también lo es y en consecuencia la energía del sistema se reduce. De este modo, cuando dominan los procesos de densificación, los poros se hacen más pequeños desapareciendo con el tiempo y haciendo que el material se contraiga. Por el contrario, si los procesos de engrosamiento son más rápidos, los poros y los granos se harán más grandes con el tiempo.

Así, la energía superficial total de una pieza de polvo compactado se puede expresar como γA , donde γ es la energía superficial específica y A es el área superficial total de la masa de polvo del compacto. De este modo, el cambio de energía total viene dado por:

$$\Delta(\gamma A) = A\Delta\gamma + \gamma\Delta A \quad (7)$$

donde el cambio de energía superficial específica ($\Delta\gamma$) es debido a la densificación, mientras que el cambio de área superficial (ΔA) es debido al engrosamiento de los granos.

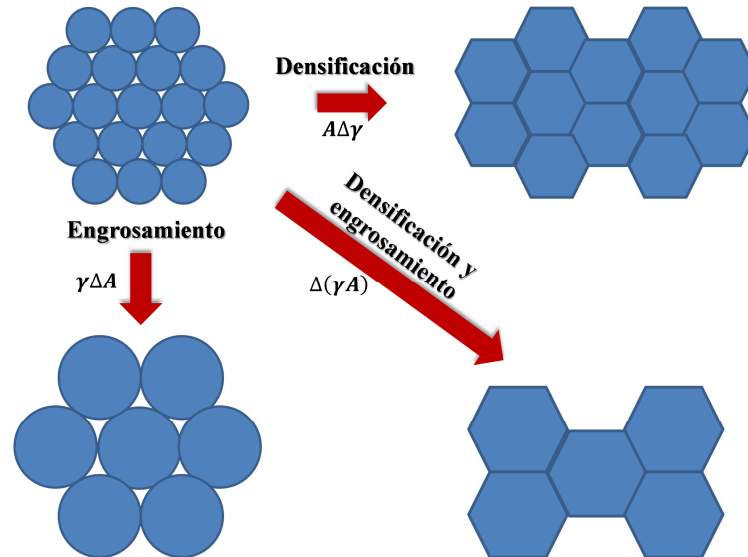


Figura 2.24. Reducción del área superficial por engrosamiento y densificación.

Conviene señalar que la sinterización es un proceso complejo, influenciado por multitud de factores tales como temperatura, tiempo, atmósfera, velocidad de calentamiento y enfriamiento y composición del material, así como mecanismos de transporte de masa, difusión superficial, difusión por borde de grano, difusión en volumen y fluencia plástica. Por todo ello la sinterización es un tratamiento muy ampliamente estudiado [188-190].

2.7 MECANISMOS DE NITRURACIÓN

2.7.1 INTRODUCCIÓN

El nitruro de aluminio se está convirtiendo en un material muy popular debido a la combinación de propiedades que posee, siendo muy interesante para aplicaciones estructurales y electrónicas. Entre las propiedades que hacen al nitruro de aluminio un material potencial para blindaje están su pseudoductilidad a elevadas deformaciones y su baja densidad ($3.26 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$), resultando un material ligero en comparación con los metales. En cuanto a sus propiedades de cara a aplicaciones electrónicas, presenta una amplia variedad de las mismas que lo convierten en un excelente competidor respecto de materiales electrónicos tradicionales. Posee una alta conductividad térmica, cuyos valores en piezas densificadas se sitúan entre 80 y $260 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, la cual está ligeramente por debajo de su valor teórico ($320 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ a 300 K) debido a la presencia de impurezas, principalmente de óxidos. Su constante dieléctrica es de 8.8 a 1 MHz aumentando rápidamente con la temperatura a altas frecuencias y su resistencia dieléctrica es 14 kV mm^{-1} . El alto coeficiente de expansión térmica del nitruro de aluminio ($4\text{-}5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), muy cercano al del silicio ($3.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), lo convierte en material adecuado para el acoplamiento de matrices. Asimismo, su resistividad eléctrica ($\sim 10^{13} \Omega \text{ cm}$) es inferior a la de otros materiales cerámicos usados en aplicaciones electrónicas, tales como la alúmina y el berilio.

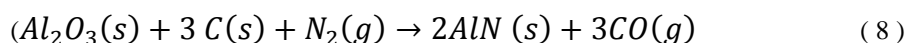
Actualmente, el nitruro de aluminio se destina principalmente a aplicaciones electrónicas y estructurales. Las aplicaciones electrónicas son muy variadas destacando su uso como disipador térmico. El polvo requerido para fabricar componentes electrónicos de nitruro de aluminio debe ser de alta calidad, tener una distribución de tamaño de partícula estrecha y uniforme y tener un bajo contenido en oxígeno y en impurezas metálicas. Por el contrario, las aplicaciones estructurales se centran básicamente en el desarrollo de blindaje de aviones y de vehículos, requiriéndose para ello un polvo con partículas esféricas, de tamaño medio pequeño y distribución de tamaño estrecha y uniforme. Estas propiedades del polvo pueden

mejorar su sinterabilidad y permitir la obtención de piezas grandes y uniformes. A pesar de que la concentración de impurezas en los polvos destinados a aplicaciones estructurales es mayor que el usado en aplicaciones electrónicas, éste continúa siendo de alta calidad.

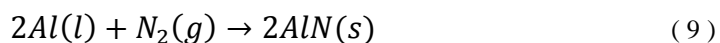
2.7.2 PROCESOS COMERCIALES DE SÍNTESIS DE NITRURO DE ALUMINIO

El nitruro de aluminio (AlN) es un material cerámico sintético no óxido que en los últimos años ha atraído el interés de la industria electrónica y estructural. La combinación de propiedades que posee lo convierte en un material apto para una amplia variedad de aplicaciones. Debido a que las propiedades finales de una pieza de AlN son fuertemente dependientes del método de síntesis de los polvos a partir de los cuales se va fabricar, se han realizado muchos estudios para mejorar antiguos métodos de síntesis y desarrollar otros nuevos. Los métodos de síntesis del AlN empezaron a estudiarse en 1862, cuando Brieglib y Geuther lo obtuvieron calentando virutas de aluminio en una atmósfera de nitrógeno a una temperatura de al menos 700 °C. Por otro lado, desde 1906 se ha producido industrialmente por reducción carbotermal de alúmina. Actualmente, existen principalmente dos procesos comercialmente usados para la síntesis de polvo de AlN:

- a) Reducción carbotérmica y nitruración (*Carbothermal Reduction-Nitridation*, CRN) de alúmina Al_2O_3 , o hidróxido de aluminio $\text{Al}(\text{OH})_3$, con polvo de carbón a alta temperatura [191]:



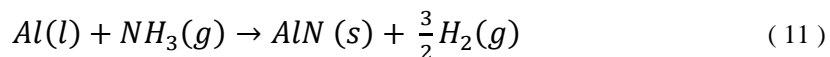
- b) Nitruración directa (*Direct Nitridation*, DN) del aluminio metálico o sales de aluminio en atmósfera de nitrógeno



o amoníaco



o



dependiendo de si el amoníaco se descompone o no previamente a la reacción de nitruración [192].

El proceso DN es un método más sencillo y económico, pues la nitruración se produce mediante una reacción de carácter exotérmico ($\Delta H_0 = -318$ kJ/mol) [193], lo que conlleva un menor consumo energético. Sin embargo, esta reacción resulta más difícil de controlar, obteniéndose AlN altamente aglomerado y siendo necesario machacarlo posteriormente [194]. En consecuencia, el proceso CRN resulta más atractivo, ya que el rendimiento es alto y el polvo resultante tiene mayor pureza, mayor resistencia contra la humedad, mayor sinterabilidad y partículas con un tamaño uniforme [193,195]. No obstante, las elevadas temperaturas de trabajo de éste método, normalmente entre 1700 y 1900 °C, constituyen el mayor obstáculo de cara a la producción en gran escala [196]. Existe un tercer método, la nitruración por reacción en fase gas ($Al(C_2H_5)_3 + NH_3 \rightarrow AlN + 3C_2H_6$) la cual produce partículas muy finas de alta pureza, pero con el inconveniente de que tienen menor resistencia a la oxidación y que requiere materiales de partida más caros [194,197].

Asimismo, existen otros métodos menos extendidos en la práctica que son objeto de estudio a escala de laboratorio. Dichos métodos abarcan reacciones de autopropagación a alta temperatura (Self-Propagating High-Temperature Synthesis, SHS) [193,198-200], criomoliendas de aluminio con una mezcla de polvos de carbón y sílice seguido de un tratamiento térmico a alta temperatura en una atmósfera de nitrógeno [196], síntesis de películas de AlN por filtered arc ion plating deposition [201], por reactive radio frequency (RF) plasma spraying [202] y por deposición química de vapor asistida por láser (LA-CVD) [203].

En general, el proceso de nitruración de las partículas de aluminio requiere la ruptura de la película de óxido que las cubre de modo que el aluminio metálico entre en contacto directo con el nitrógeno gaseoso favoreciéndose la formación de nitruro de aluminio. La reacción de nitruración es más significativa por encima del punto de fusión del aluminio, aumentando la tasa de conversión con la temperatura [204]. Algunos autores [193] han indicado que la adición de cáscara de arroz a la mezcla de polvo de aluminio inicial mejora la conversión, ya que produce poros en el aluminio fundido facilitando el acceso del nitrógeno. Por otro lado, la adición de agentes catalizadores que contienen calcio (CaF_2 , CaCO_3 , Ca(OH)_2 y CaC_2) a la mezcla de polvos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ permite disminuir la temperatura de formación de nitruro de aluminio a $1350\text{ }^\circ\text{C}$ [195] y la adición de sales de Li a polvo de aluminio pueden disminuirla por debajo de los $800\text{ }^\circ\text{C}$ incluso para aluminio con tamaño de grano de $150\text{ }\mu\text{m}$ [205].

2.7.3 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE NITRURO DE ALUMINIO A ESCALA DE LABORATORIO

Los diferentes métodos de síntesis de polvos permiten definir las propiedades de las piezas producto finales mediante el control de aspectos característicos de las partículas, tales como tamaño, morfología y contenido de impurezas durante su proceso de formación.

Los métodos de síntesis de nitruro de aluminio implican diferentes reacciones de síntesis, diferentes materiales de partida y diferentes condiciones de reacción, principalmente temperatura. Actualmente, existen diversos de métodos de síntesis, los cuales pueden resumirse en cuatro tipo de reacciones: sólido-sólido, líquido-líquido, gas-gas y gas-líquido (Figura 2.25).

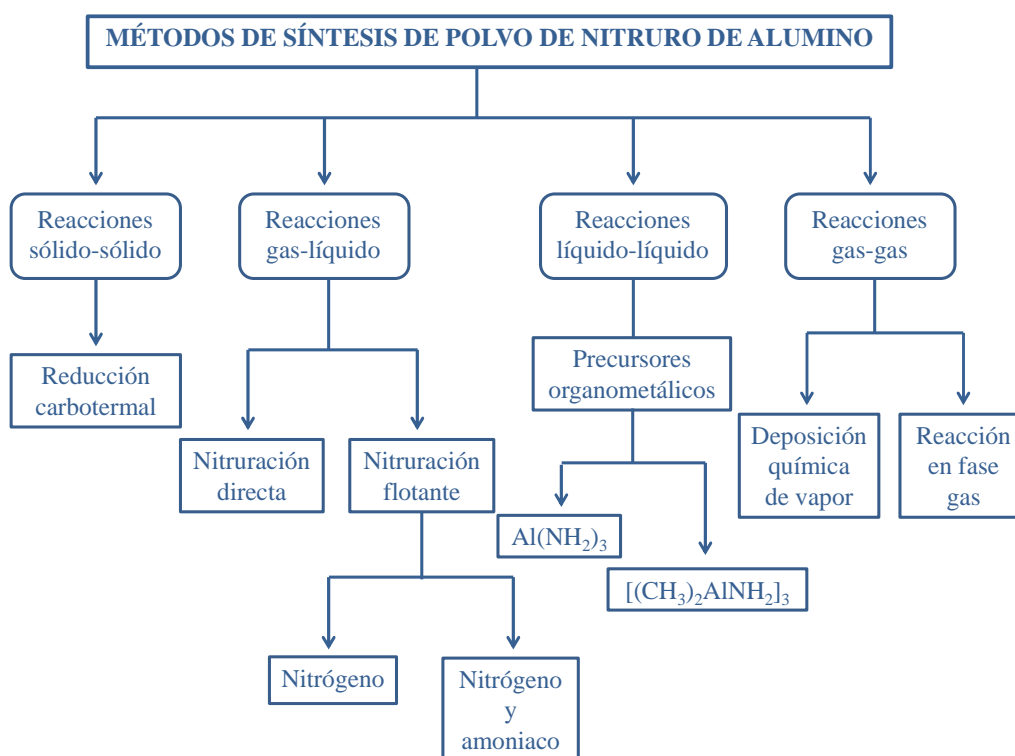


Figura 2.25. Clasificación de los métodos de síntesis de polvo de nitruro de aluminio.

2.7.3.1 REDUCCIÓN CARBOTERMAL

La reducción carbotermal o carbotérmica constituye uno de los dos métodos de producción de nitruro de aluminio usados comercialmente a nivel industrial.

Los reactivos empleados en este método son tres:

- Polvo de alúmina*: 99-99.8 wt% y tamaño medio de partícula de 2 μm .
- Polvo de carbón o grafito*: 0.2 wt% y tamaño medio de partícula de 1 μm .
- Nitrógeno gaseoso*: con una pureza de 99.999%.

La síntesis se produce por una reacción sólido-sólido entre los polvos de alúmina y carbón en una atmósfera de nitrógeno a alta temperatura. El polvo de nitruro de aluminio resultante presenta un color grisáceo o blanco en función de los materiales de partida y del monóxido de carbono. El tamaño de partícula es uniforme con un tamaño medio de 0.01-0.5 μm y un área de superficie específica

entre 1.9-4.9 m²g⁻¹. Las impurezas metálicas, con un contenido en el polvo inferior al 0.5%, son diversas, estando su origen en los polvos de partida y los dispositivos de mezcla como es el caso del hierro, cromo, níquel, calcio, cobre y titanio. En cambio, el contenido en oxígeno procede tanto de los materiales de partida como de la oxidación. El carbono presente en el producto final puede encontrarse libre o combinado, disolviéndose éste último en la red de nitruro de aluminio y formando Al₂OC.

El proceso de reducción carbotermal puede dividirse en seis etapas:

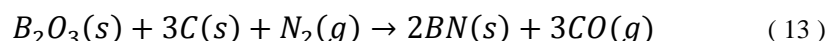
- 1) Selección de los materiales de partida y determinación de la relación molar C/Al₂O₃, típicamente en el rango 1:0.36 y 1:1 wt%. El exceso de carbón es necesario en el proceso pues facilita la completa transformación y su disponibilidad determina la velocidad de la reacción sólido-sólido entre ambos polvos. Además, mejora la dispersión del polvo y limita la coalescencia de las partículas.
- 2) Mezclado de los reactivos a temperatura ambiente y presión atmosférica.
- 3) Mezclado en húmedo en un medio de dispersión líquido con objeto de mejorar el contacto entre los polvos y protegerlo de la Al₂O₃ residual, así como limitar su aglomeración.
- 4) Secado de la mezcla húmeda.
- 5) Calentamiento de la mezcla a una temperatura entre 1673-2073 K en un flujo de nitrógeno o amoníaco para la obtención del polvo de nitruro de aluminio.



La temperatura de quemado es crítica para la obtención de un polvo de nitruro de aluminio fino y de alta pureza. Si la temperatura es baja la reacción es lenta, mientras que si es alta se produce una sinterización parcial de los polvos causando aglomeración.

- 6) Calentamiento a 872-1073 K en una atmósfera ambiental o de oxígeno para la eliminación del exceso de carbono. La temperatura máxima de este proceso está limitada por la temperatura límite de oxidación del AlN que es

1073 K. Sin embargo, en ocasiones se produce la contaminación con oxígeno, pues la combustión del carbón genera calor y aumenta la temperatura por encima de dicho límite. No obstante, el carbono también puede ser eliminado haciéndolo reaccionar con ácido bórico en una atmósfera de nitrógeno a 473-2332 K.



El inconveniente es que el nitruro de aluminio resultante contiene nitruro de boro (BN), haciéndolo inapropiado para aplicaciones electrónicas, ópticas y estructurales.

2.7.3.2 REDUCCIÓN Y NITRURACIÓN DE ALÚMINA

Este método de síntesis consiste en hacer reaccionar a alta temperatura alúmina (Al_2O_3) con amoníaco (NH_3). Las primeras experiencias fueron llevadas a cabo a una temperatura de 1000 °C y permitieron obtener tan sólo un 45% de AlN [206]. Posteriormente, se obtuvo un 80% de AlN al utilizar como material de partida Al_2O_3 amorfa [207], un 100% con algunas trazas de Al_2O_3 cuando el tratamiento se realizó a 1350 °C durante 18 h, y un 70% al usar hidróxido de aluminio como material de partida y calentarlo a 1100 °C durante 40 h. No obstante, la variación de aspectos tecnológicos permite obtener nitruro de aluminio puro por este método de síntesis [208,209].

2.7.3.3 NITRURACIÓN DIRECTA

La nitruración directa es el otro método de síntesis de nitruro de aluminio a nivel industrial. Se trata de una reacción líquido-sólido entre polvo de aluminio fundido y nitrógeno gaseoso. El polvo de nitruro de aluminio resultante presenta un alto grado de aglomeración por el uso de aluminio fundido durante el proceso, y un mayor contenido de impurezas de hierro que los obtenidos por reducción carbotermal debido a las etapas de pulverización. Este método puede dividirse en siete etapas:

- 1) Aumento del área superficial del polvo de aluminio, con una pureza de la menos el 99.0%, mediante molienda, con objeto de incrementar su tasa de nitruración.
- 2) Mezclado del polvo de aluminio con un 1-5% de catalizador, normalmente fluoruro de litio, fluoruro de potasio, fluoruro de hidrógeno y de potasio, nitruro de sodio y fluoruro de sodio.
- 3) Calentamiento de la mezcla a una temperatura ligeramente inferior a la temperatura de fusión del aluminio, típicamente 923 K, durante 16 h en una atmósfera de nitrógeno.
- 4) Nitruración por calentamiento a 1323 K en una atmósfera de nitrógeno durante 8 h y a continuación elevándola a 1673 K y manteniéndola durante 4 h.



- 5) Enfriamiento del AlN obtenido en una atmósfera de nitrógeno.
- 6) Tratamiento térmico de estabilización del polvo de AlN a 1873-2123 K durante 0.5 h.
- 7) Molienda del polvo de nitruro de aluminio resultante con el fin de reducir el tamaño medio de las partículas.

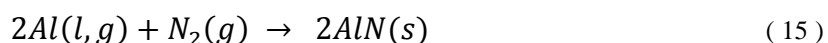
2.7.3.4 NITRURACIÓN FLOTANTE

La nitruración flotante es un proceso de producción continua de polvos y fibras de nitruro de aluminio, el cual permite una conversión teórica del 100% de los materiales de partida. El proceso consiste en una reacción a alta temperatura de partículas de aluminio suspendidas en una corriente de gas nitrurante, normalmente nitrógeno o una mezcla de nitrógeno y amoníaco. El reactor consiste en un tubo de alúmina con radio interno de 42 mm conectado a un sistema alimentador que introduce el polvo de aluminio en una corriente de nitrógeno. El gas nitrurante es inyectado por debajo de la zona de calentamiento y el nitruro de aluminio formado es recogido en la parte superior del tubo.

2.7.3.4.1 *Nitrógeno Gaseoso*

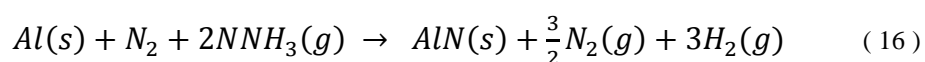
Esta técnica de síntesis proporciona un polvo de nitruro de aluminio extremadamente fino, con una distribución del tamaño de partícula uniforme y estrecha, y una elevada área superficial. Su contenido en impurezas metálicas suele ser bajo, pues depende de la pureza del aluminio de partida utilizado. La nitruración de polvo de aluminio en una corriente de nitrógeno implica cuatro etapas:

- 1) Agitación del polvo en el fondo del reactor.
- 2) Introducción de una corriente de nitrógeno para llevar el polvo al interior del reactor.
- 3) Calentamiento del reactor a una temperatura entre 1623 y 1823 K.
- 4) Inyección de nitrógeno en el centro del reactor produciéndose la reacción:



2.7.3.4.2 *En una Mezcla Gaseosa de Nitrógeno y Amoníaco*

Como resultado de este proceso de síntesis se obtiene nitrógeno, hidrógeno y nitruro de aluminio con un tamaño de partícula de unas 10 μm , pudiendo ser reducido hasta 2 μm por molienda. La reacción de transformación del proceso es:



El uso de una mezcla de nitrógeno y amoníaco como atmósfera nitrurante permite disminuir la temperatura de la reacción hasta 1423-1573 K, ya que la energía de enlace N-H es menor que la de los enlaces N-N. No obstante, es necesario un contenido mínimo de amoníaco del 5 al 10% y una temperatura de reacción de 1523 K para obtener una tasa de conversión del 100%.

2.7.3.5 REACCIONES DE AUTO-PROPAGACIÓN DE ALTA TEMPERATURA

Las reacciones de auto-propagación de alta temperatura (*SHS, Self-propagating High-temperature Synthesis*) son reacciones químicas muy rápidas y altamente exotérmicas, las cuales no necesitan aporte de calor una vez iniciadas, pues la propia reacción proporciona el calor requerido. Mediante este proceso se pueden obtener materiales tanto en forma de polvo como en forma de compacto, en función de si se aplica o no durante el proceso una presión externa. La reacción se produce por medio de una onda de combustión que se desplaza a lo largo de la muestra y cuya velocidad, temperatura y movimiento depende tanto de la naturaleza de la reacción como de las condiciones experimentales. De este modo, la velocidad y la temperatura pueden variar en función de la cantidad de material resultante usado como diluyente en el material de partida, de la porosidad de éste y de su tamaño de grano. Por otro lado, el movimiento resultante de la onda puede ser uniforme o no uniforme, pudiendo consistir este último caso en una sucesión de movimientos rápidos y lentos, movimientos oscilatorios y movimientos en espiral. En consecuencia, la reacción resulta muy difícil de controlar.

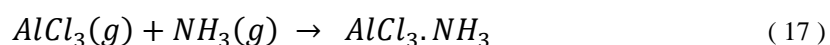
En el caso de producción de nitruro de aluminio se trata de una reacción sólido-gas entre aluminio, al cual es necesario añadirle nitruro de aluminio para desencadenar la reacción, y nitrógeno gaseoso. La disponibilidad y presión del nitrógeno, así como la porosidad del compacto son aspectos determinantes para que la reacción de nitruración se produzca con éxito. En consecuencia, la presión del gas de nitrógeno debe exceder la presión de disociación de la fase nitruro de aluminio a la temperatura de ignición y después a la temperatura de combustión.

2.7.3.6 DEPOSICIÓN QUÍMICA EN FASE VAPOR

La deposición química de vapor (*CVD, Chemical Vapor Deposition*) es un proceso de descomposición termal en el cual la reacción de transformación se produce en estado gaseoso entre cloruro de aluminio (AlCl_3), con una pureza del 98%, y amoníaco (NH_3) o nitrógeno (N_2), con una pureza del 99.999%. Mediante este

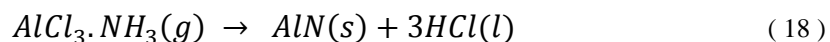
proceso se pueden sintetizar polvos, recubrimientos y monocristales de nitruro de aluminio. El proceso de síntesis mediante CVD consta de seis etapas:

- 1) Sublimación del $AlCl_3$ por un rápido calentamiento hasta 673 K.
- 2) Introducción de nitrógeno a un caudal de 10 l h^{-1} para elevar el $AlCl_3$ a la parte superior del reactor, la cual debe estar a una temperatura de 673 K.
- 3) Inyección de NH_3 con un caudal de 8 l h^{-1} .
- 4) A la temperatura de 673 K se forma una especie intermedia según la reacción:



donde el punto denota la formación de un aducto¹ estable.

- 5) Desplazamiento del aducto al centro del reactor, el cual está a una temperatura de 1273 K, y descomposición del mismo en nitruro de aluminio amorfo y ácido clorhídrico de acuerdo con la reacción:



Los productos resultantes de la reacción son enfriados dando una tasa de formación de nitruro de aluminio a razón de $1\text{-}5 \text{ g h}^{-1}$.

- 6) Cristalización de los polvos amorfos por calentamiento a 2223 K.

Las condiciones indicadas del reactor son específicas del proceso, no habiendo ninguna parte del dispositivo a una temperatura inferior a 612 K, con objeto de evitar la condensación de NH_4Cl .

El producto resultante de este proceso es nitruro de aluminio cristalino con tamaño medio de partícula de $1\text{-}3 \mu\text{m}$ y un pequeño residuo de óxido de aluminio procedente de la cámara de sublimación y ácido clorhídrico, los cuales han de ser eliminados de la manera adecuada.

¹ Un aducto en química es un producto AB formado por la unión directa de dos moléculas A y B, sin que se produzcan cambios estructurales, en su topología, en las porciones A y B.

Este proceso fue llevado a cabo en 1988 por Kimura et al. [210,211] viéndose en estudios posteriores [212] que el proceso de síntesis era más complicado de lo que se pensaba en principio. Aunque este proceso no conduce a ningún proceso industrial conocido, se han realizado muchos trabajos de síntesis de nitruro de aluminio por reacción en fase vapor de diferentes sales de aluminio [213-215], siendo una de las más populares $\text{AlCl}_3 + \text{NH}_3$ y en una mezcla de gases nitrurantes como $\text{NH}_3\text{-N}_2$ [216]. El principal inconveniente es la bajísima tasa de formación de AlN ($< 5 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$).

La síntesis de nitruro de aluminio mediante deposición química de vapor también puede realizarse usando fluoruro de aluminio (AlF_3). Este proceso implica la síntesis previa del compuesto $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, su descomposición posterior en AlF_3 y la reacción de AlF_3 con NH_3 para formar polvo de nitruro de aluminio. Aunque en este caso se puede convertir fácilmente todo el AlF_3 en polvo de nitruro de aluminio de alta calidad resulta demasiado costoso para seguir desarrollándose por vía industrial.

Otra combinación de reactivos usados a escala de laboratorio es trietil de aluminio ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) y amoníaco (NH_3), aunque la tasa de producción es de tan solo 1 g h^{-1} .

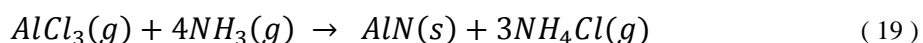
2.7.3.7 SÍNTESIS EN FASE VAPOR

El mecanismo de síntesis consiste en procesos de nucleación y crecimiento a partir de una reacción en fase gas. Los materiales de partida son cloruro de aluminio (AlCl_3) y amoníaco gaseoso (NH_3), siendo nitrógeno (N_2) el gas portador. La síntesis de nitruro de aluminio se produce a partir de la reacción entre el NH_3 y AlCl_3 sublimado. Esta técnica, más rápida que la reducción carbotermal y la nitruración directa, consta de cuatro etapas:

- 1) Sublimación del AlCl_3 en la vasija mediante aplicación de calor por una fuente a 453-473 K. Para obtener un polvo fino es necesario un alto grado de supersaturación de AlCl_3 . Al ser la velocidad de nucleación función de la

temperatura de reacción y de la composición del gas reaccionante, el tamaño de partícula puede controlarse por medio de estos dos parámetros.

- 2) Inyección de nitrógeno gaseoso a un caudal de $67\text{-}167\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ para desplazar el AlCl_3 al centro de la cámara de reacción.
- 3) Inyección de NH_3 a un caudal de $133\text{-}333\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$.
- 4) Calentamiento del reactor a una temperatura de $993\text{-}1463\text{ K}$ con objeto de que la siguiente reacción tenga lugar:



Como resultado de esta reacción se obtiene nitruro de aluminio cristalino y amorfo y cloruro de amonio (NH_4Cl).

El nitruro de aluminio obtenido por este procedimiento presenta cierto grado de aglomeración teniendo una distribución de tamaño de partícula estrecha y uniforme.

Asimismo, existen diferentes rutas para la síntesis de nitruro de aluminio por reacción de aluminio en fase gaseosa con nitrógeno o amoníaco. Algunos de estas rutas se enumeran a continuación:

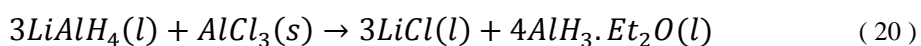
- *Producción en un plasma:* mediante esta ruta se funde un lingote de aluminio dentro de la cámara de reacción por acción de un arco formado entre el mismo lingote y un cátodo de wolframio y siendo la atmósfera del reactor una mezcla de gas de nitrógeno y argón. No obstante, mediante este dispositivo sólo se obtienen partículas aisladas de aluminio y nitruro de aluminio o bien partículas compuestas en las que la fase de nitruro de aluminio se encuentra embebida en aluminio. Aunque variaciones del proceso permiten obtener nitruro de aluminio puro [217], se trata de un proceso altamente costoso con una tasa de producción extraordinariamente baja (40 g/h). También se puede generar nitruro de aluminio por interacción del aluminio con el nitrógeno en plasma RF consiguiéndose tasas de producción de 200 g h^{-1} [218].

- *Producción por ablación láser*: la fusión de aluminio mediante un láser en una atmósfera de nitrógeno es otra de las técnicas desarrolladas para la producción de polvo de nitruro de aluminio puro [219], obteniéndose una tasa de producción del orden de tan sólo 10 mg h^{-1} .
- *Producción en horno*: consiste en la evaporación de aluminio en el interior de un horno con una atmósfera nitrurante, normalmente nitrógeno, amoníaco o una mezcla de ambos [220,221]. En general, las tasas de producción por esta técnica son bajas.
- *Producción en una llama de oxiacetileno*: el nitruro de aluminio se obtiene por reacción entre aluminio fundido por medio de una llama de oxiacetileno con una atmósfera nitrurante de amoníaco o nitrógeno. Aunque en este caso la tasa de conversión es independiente del tipo de gas usado como atmósfera nitrurante, el nitrógeno permite usar una temperatura de reacción inferior. Asimismo, la temperatura determina la velocidad de la reacción, requiriendo 12 h si la temperatura es de 1073 K, y 4 h si se calienta a 1273 K.

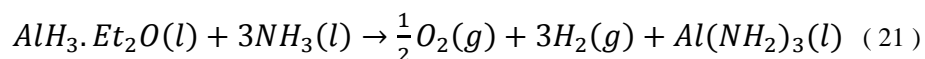
2.7.3.8 PRECURSORES ORGANOMETÁLICOS O POLIMÉRICOS

La síntesis de nitruro de aluminio mediante esta técnica se realiza mezclando precursores que contengan aluminio, y calentando dicha mezcla en una atmósfera de nitrógeno o amoníaco. La ventaja de usar precursores poliméricos en lugar de organometálicos es que permiten la síntesis directa de polvo de aluminio:

- *Ruta química*: una de las rutas más usadas para la síntesis de nitruro de aluminio es a partir de $\text{Al}(\text{NH}_2)_3$: Los reactivos utilizados son amoníaco, éter, cloruro de aluminio e hidruro de litio, dividiéndose el proceso en cinco etapas:
 - 1) Mezclado del hidruro de aluminio de litio (LiAlH_4) y del cloruro de aluminio (AlCl_3) a temperatura ambiente en una atmósfera de dietil éter (Et_2O) produciéndose la reacción:

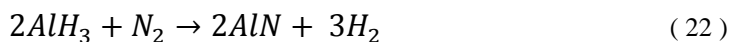


- 2) Filtrado del cloruro de litio (LiCl) para aislarlo de la especie intermedia, ya que éste es insoluble.
- 3) Reacción de las especies intermedias con amoniaco en una atmósfera de Et₂O y a una temperatura de unos 223 K según la ecuación:

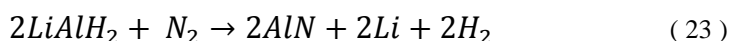


- 4) Evaporación de Et₂O y del exceso de NH₃ y control de los reactivos para no contaminar el producto.
- 5) Obtención de Al(NH₂)₃ amorfo, el cual es convertido en AlN cristalino por pirólisis a una temperatura aproximada de 873 K.

Existen otros procesos pirolíticos para la obtención de nitruro de aluminio a partir de reacciones entre hidruros de aluminio y nitrógeno. Los hidruros más usados son AlH₃ y LiAlH₂, los cuales son descompuestos térmicamente en una atmósfera de nitrógeno produciéndose la reacción a una temperatura entre 673 y 1073 K. Las reacciones producidas en ambos casos son:



y



Otra posibilidad consiste en fundir aluminio metálico y una monoamina de cloruro de aluminio (AlCl₃(NH₃)) en una atmósfera de gas inerte. La mezcla es mantenida entre los 523 y 673 K a la vez que se añade amoniaco hasta que todo el aluminio reacciona para formar nitruro de aluminio.

No obstante, el nitruro de aluminio obtenido mediante rutas pirolíticas suele contener cierta cantidad de impurezas, principalmente C, O y AlON.

- *Ruta sol-gel*: en este caso se utilizan materiales sol-gel como precursores de aluminio. La ruta clásica sol-gel consiste en hidrolizar isopropóxido de

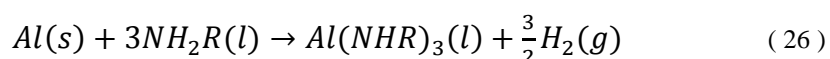
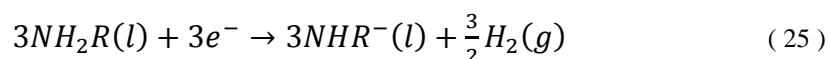
aluminio y transformarlo en $\text{Al}(\text{OH})_3$ en forma gel. Dicho gel es lavado en un solvente orgánico no polar, para eliminar las moléculas de agua débilmente enlazadas, y secado a 398 K durante 24 horas. Finalmente, es calentado a 723 K durante 2 horas resultando alúmina amorfa, la cual se calcina a una temperatura mayor en un flujo de amoníaco para obtener el producto deseado. El inconveniente de la ruta clásica es que no se proporciona nitruro de aluminio puro ni si quiera para temperaturas de calcinación de 1623 K. No obstante, existe otra alternativa que permite la síntesis de nitruro de aluminio a partir de $[(\text{CH}_3)_2\text{AlNH}_2]_3$ de la siguiente forma:

- 1) Disolución anódica de aluminio metálico en un electrolito, siendo las reacciones en el ánodo y el cátodo:

Ánodo:



Cátodo:

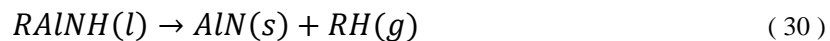
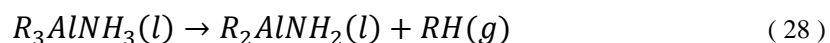
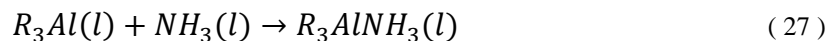


donde R representa CH_3 .

Tales reacciones son realizadas en una atmósfera de argón para evitar la contaminación con oxígeno.

- 2) El $\text{Al}(\text{NHR})_3$ resultante de la electrólisis es transformado en un sol. Esto implica la evaporación del solvente y el exceso de amina bajo alto vacío, a una temperatura aproximada de 423 K y durante unas 6 h, con objeto de eliminar el electrolito de la celda. Por otro lado, el fluido inicial es transformado en una espuma de polímero con burbujas hasta obtener un gel sólido.

- 3) Calcinación del gel sólido en una atmósfera de amoníaco, calentando a una velocidad de $1\text{-}2.5\text{ K min}^{-1}$ hasta 673 K y a continuación a una velocidad de $2.5\text{-}5\text{ K min}^{-1}$ hasta 873 K durante $10\text{-}240\text{ min}$.
- 4) Finalmente, $[(\text{CH}_3)_2\text{AlNH}_2]_3$ reacciona con el amoníaco. Las siguientes expresiones muestran las reacciones entre este material sol-gel y el amoníaco:



Los productos resultantes de estas reacciones son AlN y gas metano.

CAPÍTULO 3

Procedimiento Experimental

3.1 PROCESADO PRIMARIO: MOLIENDA MECÁNICA

El medio escogido para procesar el material en forma de polvo ha sido el aleado mecánico. Esta técnica de procesamiento consiste, básicamente, en la molienda del polvo o de una mezcla de diferentes polvos en un molino de bolas. La energía transferida por las bolas a las partículas de polvo permite obtener un material pulverulento muy homogéneo y de estructura controlada. El aleado mecánico se ha aplicado con éxito en la obtención de aleaciones sobresaturadas, materiales con estructura nanocristalina, síntesis de materiales amorfos y compuestos inorgánicos [222-229].

En esta investigación se ha usado un molino vertical attritor de bolas de la empresa UNION PROCESS. El molino consta de un motor eléctrico de ¼ HP con variador continuo de velocidad entre 0 y 650 rpm. La vasija, de acero inoxidable, tiene una capacidad de 1400 cm³ y está refrigerada por medio de una camisa. El eje agitador es también de acero inoxidable y los brazos montados sobre él son de colmonoy (Ni-17Cr-3Fe). En la parte inferior del eje se ha incorporado un barrefondo que mejora la circulación de las bolas desplazándolas desde la zona muerta del fondo de la vasija hacia regiones más activas [230].

Por motivos de comparación con trabajos realizados con anterioridad en el Grupo, la carga total del molino fue de 72 g de polvo y 3600 g de bolas, siendo la relación de carga 50:1. Además, esta elección está motivada por los buenos resultados obtenidos previamente en nuestro laboratorio [231,232]. Como agente controlador de los procesos de fractura y soldadura durante la molienda se ha utilizado un 3% en peso de cera orgánica micropolvo (etilen bis-estearamida).

Las bolas empleadas como medio de molienda, Figura 3.1, han sido bolas de acero al cromo-níquel con un diámetro de 4.65 mm, empleadas, generalmente, en rodamientos. Este acero se ajusta a las especificaciones DIN 1.3505 y AISI E52100, pudiéndose encontrar comercialmente con las denominaciones SKF-3 o Rodfor, Forjas Alavesas.



Figura 3.1. Bolas de acero empleadas como medio de molienda.

Todas las moliendas fueron realizadas a velocidades del rotor de 300 y, principalmente, de 500 rpm bajo un flujo constante de $1 \text{ cm}^3/\text{s}$ de amoníaco gaseoso. A efectos comparativos, se realizaron también una serie de moliendas, a 500 rpm y de diferente duración, en vacío (5 Pa) y en amoníaco confinado. Asimismo, con objeto de estudiar la influencia del orden de la atmósfera durante el aleado mecánico, se realizaron moliendas con una velocidad de giro del rotor de 500 rpm y una duración, en todos los casos, de 5 horas. Para este estudio, algunas de las moliendas empezaron en vacío (5 Pa), cambiando después de cierto tiempo a flujo de amoníaco ($1 \text{ cm}^3/\text{s}$), mientras que otras empezaron en flujo de amoníaco y terminaron en vacío.

En la Figura 3.2a se muestra un esquema del molino empleado así como un resumen de las condiciones aplicadas en el aleado mecánico. El control de la atmósfera en interior de la vasija se ha conseguido mediante el diseño de una tapadera especial (Figura 3.2b), la cual permite realizar moliendas tanto en vacío, como en flujo continuo o bajo una sobrepresión de gases.

Por otro lado, se ha contado con la ayuda de un pulmón de acero donde preparar la atmósfera de molienda. La preparación consiste en hacer vacío en la vasija (5 Pa), llenándola a continuación con el gas contenido en el pulmón.

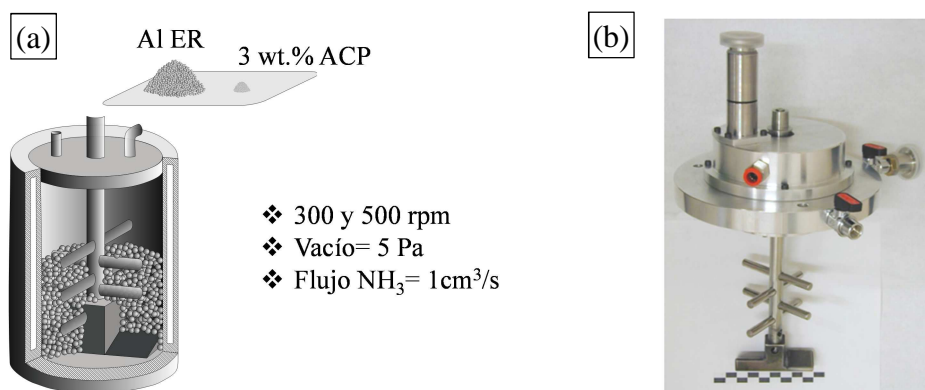


Figura 3.2. (a) Esquema de molino Attritor y condiciones de molienda y (b) tapadera utilizada.

El proceso de llenado y vaciado de la vasija se repite al menos tres veces con objeto de asegurar que la composición de la mezcla de gases en la vasija es exactamente la deseada, minimizando la presencia de oxígeno de la atmósfera. Además, la sobrepresión mantenida en el interior de la vasija, 3×10^4 Pa (0.3 bar), evita la incursión de cualquier gas del exterior.

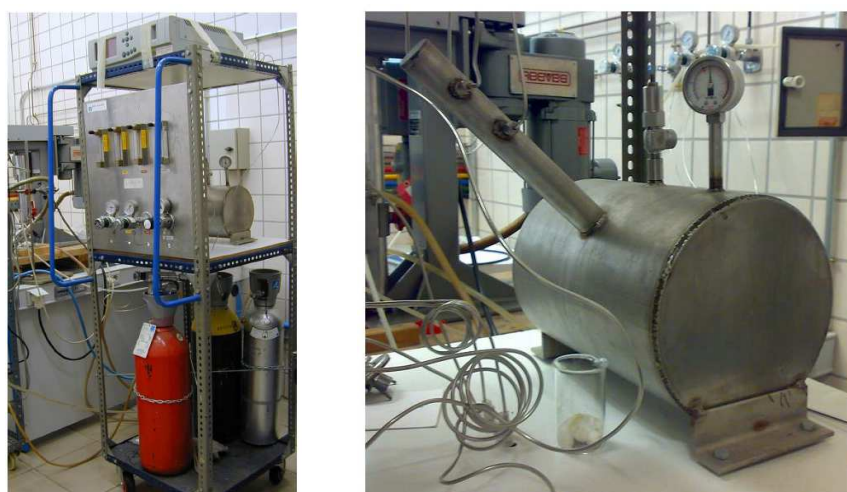


Figura 3.3. Pulmón de acero para el control de la atmósfera de molienda.

Por otro lado, para el aleado de mezclas de polvo de aluminio y cobre se usó un molino mezclador TURBULA TYPE T2 C (Figura 3.4), el cual realiza un agitado de la mezcla para homogeneizarla. El agitado de los polvos fue realizado durante 30 minutos, siendo introducido a continuación en la vasija para ser aleado.



Figura 3.4. Molino mezclador TURBULA TYPE T2 C.

Tras el aleado mecánico, el contenido de la vasija es vertido sobre un tamiz a efecto de separar el polvo de las bolas. No obstante, han de tomarse algunas precauciones previamente. Es sabido que la capa de valencia del aluminio está configurada por tres electrones, por lo que su estado normal de oxidación es III. En consecuencia, el aluminio reacciona con el oxígeno de la atmósfera formando rápidamente una fina capa gris mate de alúmina (Al_2O_3) en la superficie de las partículas de polvo. Esta reacción de oxidación es prácticamente espontánea y altamente exotérmica, desprendiendo gran cantidad de energía en forma de calor. Durante la extracción del polvo no se ha usado en ningún caso una cámara cerrada con una atmósfera protectora de argón. Por lo tanto, la extracción del polvo tuvo que realizarse con precaución dejando reposar el polvo lo suficiente para promover su oxidación natural de manera lenta y progresiva.

Tras la extracción del polvo se procedió a determinar el rendimiento de la molienda, razón entre el polvo obtenido tras el proceso y la masa de polvo introducida en la vasija, expresada en tanto por ciento. Este parámetro es sencillo de calcular y permite evaluar posibles incidencias durante el proceso de aleado, así como determinar si resulta rentable de cara a una posible comercialización posterior.

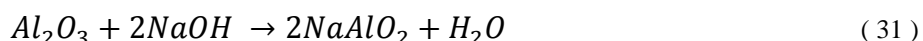
3.2 LIMPIEZA DE UTENSILIOS TRAS LA MOLIENDA

La limpieza de la tapadera, la vasija y del resto de utensilios utilizados durante el proceso es esencial para evitar la contaminación de las muestras.

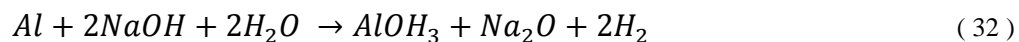
3.2.1 LIMPIEZA QUÍMICA

Consiste en la limpieza de la vasija y el eje de la tapadera con una solución de hidróxido sódico (NaOH), a temperatura ambiente, para disolver los restos de aluminio adheridos. El tiempo necesario no suele ser superior a 15 minutos, aunque depende de la cantidad de partículas residuales y de su grado de soldadura a la superficie de los utensilios. Las reacciones producidas durante la limpieza química son:

- Disolución del óxido de aluminio con hidróxido sódico (NaOH):



- Disolución del aluminio puro con hidróxido sódico (NaOH):



En caso de adhesión severa, la solución de hidróxido sódico debe aplicarse a temperatura, calentando para ello el agua con la cual se prepara la solución.

3.2.2 LIMPIEZA MECÁNICA

La limpieza mecánica fue utilizada únicamente en aquellos casos en los que, por problemas surgidos durante el proceso de aleado mecánico, el grado de soldadura de las partículas fue severo y la limpieza química no fue suficiente para una limpieza óptima. Mediante este método de limpieza se introducen en la vasija unos 15 cm³ de una solución de agua y jabón, y a continuación se pone en funcionamiento el molino a 300 rpm durante 2 o 3 horas. Transcurrido ese tiempo se terminan de limpiar los utensilios enjuagándolos con agua y rociándolos con etanol para secarlos bajo un chorro de aire caliente.

3.3 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL EN FORMA DE POLVO

3.3.1 MUESTREO DE LOS POLVOS

El transporte, almacenaje y el tiempo de espera de los polvos produce una segregación de los mismos como consecuencia de su distribución granulométrica. De este modo, con el tiempo se produce una estratificación de los tamaños de partículas del polvo almacenado en un contenedor. Así, las partículas de menor tamaño tienden a ocupar el fondo del recipiente, mientras que las partículas más gruesas sobrenadan en capas superiores [233]. Por consiguiente, para evitar tomar muestras poco representativas de la masa de polvo, se ha procedido para su extracción de acuerdo a las normas UNE-EN y MPIF [234,235] tipificadas en el Manual de Laboratorio del Grupo de Metalurgia e Ingeniería de los Materiales de la Universidad de Sevilla [236].

Para la extracción de muestras representativas se ha utilizado un tubo de vidrio de 10 mm de diámetro y 300 mm de longitud. Para la recolección del polvo se ha procedido a introducir verticalmente el tubo en la masa de polvo con objeto de llenarlo con masa de polvo de todas las capas. Mediante extracciones sucesivas se ha obtenido la cantidad de polvo requerida.

3.3.2 FLUIDIMETRÍA

La fluidez se define como la capacidad de un material, en forma de polvo, de pasar a través de un orificio practicado en la base de un recipiente cónico que lo contiene.

De acuerdo con la norma “Standard Test Method for Flow Rate of Metal Powders” de ASTM [237], que describe el ensayo, la medida de la fluidez se define como el tiempo que tardan en pasar 50 g de polvo a través de un fluidímetro de Hall (Figura 3.5).

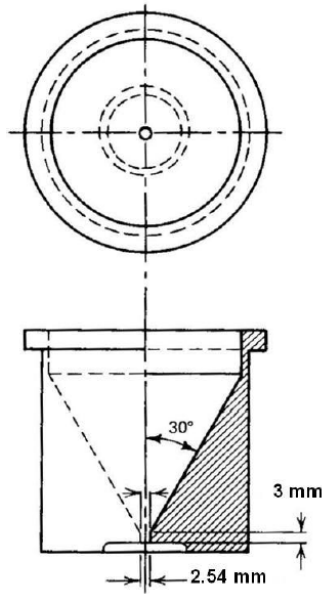


Figura 3.5. Fluidímetro de Hall.

3.3.3 MEDIDAS DE DENSIDAD EN LOS POLVOS

3.3.3.1 DENSIDAD APARENTE

La densidad aparente es la relación entre la masa de polvo y el volumen total ocupado por ésta; es decir, incluyendo también los espacios huecos existentes entre las diferentes partículas. La medida de dicho parámetro [238,239] consiste en llenar un cilindro de latón de 25 cm^3 con la masa de polvo, cuya densidad aparente se desea conocer, haciéndolo fluir a través de un fluidímetro de Hall situado a 25 mm del cilindro (Figura 3.6). Cuando el polvo llene y rebose la periferia de la cubeta, el fluidímetro se rotará, aproximadamente 90° en el plano horizontal, de modo que el resto del polvo caiga fuera del recipiente. A continuación, con ayuda de un utensilio no magnético se enrasa la masa de polvo en la cubeta y se pesa el conjunto para obtener el valor de la densidad aparente. Lógicamente, previamente se debe tarar la balanza para no considerar en el peso de la cubeta.

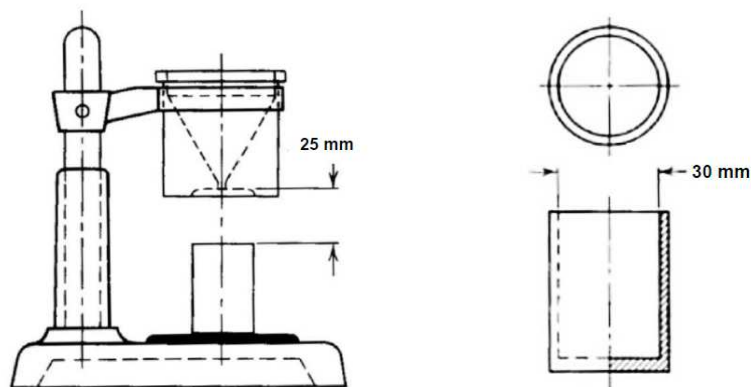


Figura 3.6. (a) Montaje para el cálculo de la densidad aparente y (b) cubeta cilíndrica de 25 cm^3 .

La densidad aparente viene dada por la expresión:

$$\rho_{ap} = \frac{m}{V} = \frac{m}{25 \text{ cm}^3} \quad (33)$$

siendo ρ_{ap} la densidad aparente mediada en g cm^{-3} , m la masa de polvo medida en g y $V=25 \text{ cm}^3$ el volumen de la cubeta.

3.3.3.2 DENSIDAD DE GOLPEO

La densidad de golpeo representa el volumen ocupado por una masa de polvo, pero reduciendo los espacios entre las partículas mediante vibrado. Este valor de densidad, junto con la densidad aparente, da una medida de la capacidad de densificación que posee el polvo sin someterlo a una presión de compactación. La medida de esta magnitud se realiza, de acuerdo a las normas ASTM y MPIF [240,241], llenando una probeta seca y graduada de 10 cm^3 de volumen con apreciación de 0.1 cm^3 . A continuación, la probeta graduada es colocada sobre una base de goma en una pulidora vibratoria durante 1 minuto, tras lo cual se mide el volumen del polvo. La densidad aparente es obtenida como:

$$\rho_g = \frac{m}{V} = \frac{5 \text{ g}}{V} \quad (34)$$

donde ρ_g es la densidad de golpeo mediada en g cm^{-3} , $m=5 \text{ g}$ la masa de polvo y V es el volumen ocupado por la masa de polvo tras el vibrado, medido en cm^3 .

3.3.3.3 DENSIDAD ABSOLUTA

La medida de la densidad absoluta de las diferentes muestras de polvo se ha llevado a cabo en un picnómetro ACCUPYC II 1340 como el mostrado en la Figura 3.7.



Figura 3.7. Picnómetro ACCUPYC II 1340.

Este dispositivo es capaz de medir el volumen de una muestra sólida, eliminando su porosidad interna y abierta, a partir de la diferencia de presión que experimenta el helio gaseoso al expandirse cuando pasa de un volumen que contiene la muestra a otro que no la contiene. El picnómetro está constituido por dos cámaras, un medidor de presión y tres válvulas (Figura 3.8). El diseño permite mantener una temperatura uniforme en todo el sistema y el cierre de ambas cámara puede considerarse completamente hermético. Asimismo, el tamaño de la celda portamuestras debe ser similar al de la cantidad de muestra de modo que ésta ocupe casi la totalidad del volumen y se minimicen errores en las medidas.

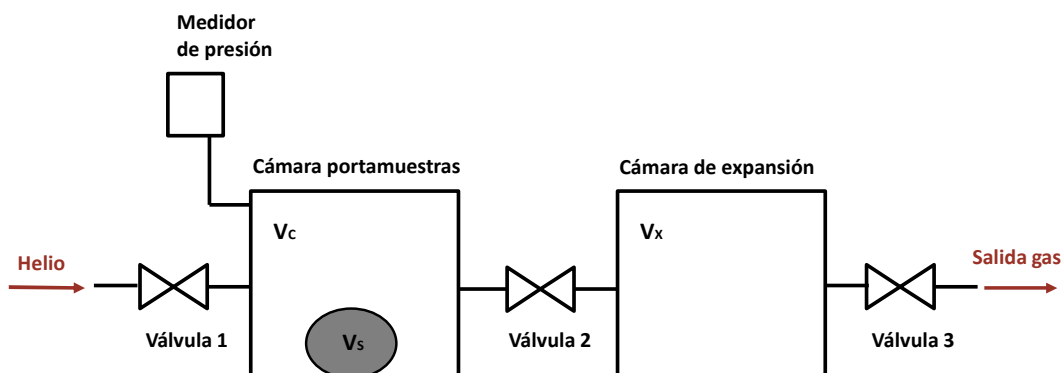


Figura 3.8. Esquema del funcionamiento de un picnómetro.

Antes de realizar ninguna medida conviene hacer una calibración del equipo y obtener los volúmenes de la cámara portamuestras (V_c) y de la cámaras de expansión (V_x), los cuales quedaran registrados en la memoria del programa. Para la correcta calibración del equipo debe procederse como sigue:

- 1) Cerrar el sistema y utilizar como presión de partida la presión atmosférica.
- 2) Abrir de la válvula 1 y llenar de la cámara portamuestras con gas helio aumentando progresivamente la presión. Alcanzado un valor de presión P_1 se cierra la válvula 1.
- 3) A continuación, se abre la válvula 2 dejando que el helio se expanda en la segunda cámara. Tras alcanzar el equilibrio entre ambas cámaras se vuelve a medir la presión (P_2).
- 4) Finalmente, se abre la válvula 3 dejando que el gas salga al exterior.

Este ciclo ha de repetirse varias veces de forma iterativa hasta que los volúmenes V_c y V_x hayan sido calculados con precisión.

De acuerdo con la ley que rige el comportamiento de los gases ideales debe satisfacerse la relación:

$$P_1 \cdot V_c = P_2 \cdot (V_c + V_x) \quad (35)$$

Si se repite el procedimiento anterior, pero introduciendo una muestra de calibración de volumen V_k conocido en la cámara portamuestras, la expresión anterior quedaría:

$$P_3 \cdot (V_c + V_k) = P_4 \cdot (V_c + V_x - V_k) \quad (36)$$

siendo P_3 y P_4 las presiones equivalentes a P_1 y P_2 , pero mediadas en el caso de tener una muestra de calibración de volumen conocido V_k en el interior de la cámara portamuestras. Despejando V_x de la ecuación (35) se obtiene la expresión:

$$V_x = \frac{V_c \cdot (P_1 - P_2)}{P_2} \quad (37)$$

Sustituyendo la ecuación (37) en la (36) y despejando V_c :

$$V_c = \frac{(P_3 - P_4) \cdot V_k}{P_3 - P_4 - (P_1 + P_2) \frac{P_4}{P_2}} \quad (38)$$

Tras la calibración del equipo que permite obtener los volúmenes de la cámara portamuestras y de expansión (V_x y V_c , respectivamente) se procede a determinar, siguiendo un proceso similar, el volumen de la muestra:

$$V_s = V_c - \frac{V_x}{1 - \frac{P_6}{P_5}} \quad (39)$$

donde P_5 y P_6 son las presiones equivalentes a P_1 y P_2 , pero medidas para la muestra cuya densidad se quiere obtener. Finalmente, la densidad absoluta de la muestra será:

$$\rho_{abs} = \frac{m}{V_s} \quad (40)$$

siendo m la masa en seco de la muestra, cuyo valor es obtenido en una balanza de precisión, previamente a la medida de su volumen en el picnómetro.

Para la determinación de la densidad absoluta de las diferentes muestras de polvo se ha utilizado un portamuestras de 1 cm^3 , el cual es llenado en 2/3 partes con la muestra problema (Figura 3.9). Introducida la muestra, el programa del picnómetro realiza un muestreo de purga consistente en quince barridos de helio para eliminar cualquier contaminante que pueda contener la muestra, principalmente, vapor de agua y aire. Preparada la muestra, y definidos los parámetros necesarios, el equipo realiza de forma automática los ciclos necesarios y los cálculos para ofrecer directamente en la pantalla el valor de densidad absoluta. No obstante, previo a la medida de la densidad absoluta del polvo en el picnómetro, éste fue sometido a un tratamiento térmico a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora, a fin de eliminar cualquier resto de gas adsorbido sobre su superficie.

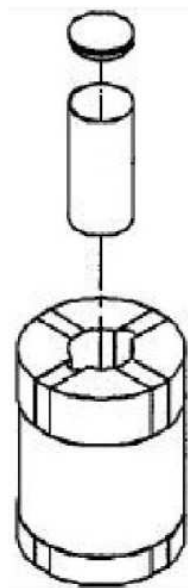


Figura 3.9. Esquema de la cámara portamuestras del picnómetro.

3.3.3.4 DENSIDAD RELATIVA

La densidad relativa es simplemente el cociente entre la densidad de la muestra y su densidad absoluta, expresada en tanto por ciento:

$$\rho_{rel} = \frac{\rho}{\rho_{abs}} \times 100 \quad (41)$$

siendo ρ_{abs} la densidad absoluta y ρ la densidad de la muestra. En el caso de una muestra en forma de polvo, su densidad será bien la densidad aparente o bien la densidad de golpeo.

3.3.4 GRANULOMETRÍA

La distribución granulométrica de las diferentes muestras de polvos procesadas ha sido determinada mediante un equipo MASTERSIZER 2000 comercializado por la empresa MALVERN INSTRUMENTS (Figura 3.10). Este equipo utiliza difracción láser para medir la granulometría de los polvos. Es sabido desde hace años que las partículas dispersan la luz con un ángulo inversamente proporcional a su tamaño. Basándose en este hecho, el MASTERSIZER 2000 incorpora un conjunto de

detectores y dos fuentes láser, una de He-Ne para tamaños de partículas grandes y una fuente de luz azul de 466 nm de longitud de onda para la medida de tamaños pequeños. La luz procedente de los láseres es difractada por las partículas y recogida por los detectores colocados a diferentes ángulos. De este modo, el equipo es capaz de medir tamaños en un rango comprendido entre 0.2 y 2000 μm . El procedimiento seguido en la medición es el siguiente:

- 1) Puesta a cero del equipo.
- 2) Dispersión de la muestra en una disolución acuosa con un tensoactivo para evitar la aglomeración de las partículas.
- 3) Colocación de la muestra en el dispositivo agitador-bomba que activa la circulación de la suspensión en el interior del equipo.
- 4) Conexión del láser. La detección de los ángulos de dispersión y el cálculo de la distribución granulométrica es realizada automáticamente por el equipo.



Figura 3.10. Equipo MASTERSIZER 2000 utilizado para determinar la distribución granulométrica de las muestras de polvo.

Para cada una de las muestras se realizó un total de cuatro medidas, aplicándose en las tres últimas ultrasonidos. La aplicación de ultrasonidos durante la medida es una opción intrínseca del equipo que ayuda a evitar, junto con el tensoactivo, la aglomeración del polvo.

3.3.5 COMPRESIBILIDAD

La curva de compresibilidad representa la densidad relativa del compacto en función de la presión aplicada. Esta curva es de gran interés en el sector pulvimetalúrgico, pues determina el modo en que densifican los polvos a la vez que da una medida indirecta de la dureza de éstos. Tal y como describen las normas MPIF 45 [242] y ASTM 331 [243] la curva se obtiene prensando diferentes muestras de un mismo polvo a diferentes presiones y determinando su densidad relativa a partir de sus dimensiones y su masa. No obstante, existe otro método alternativo [244-247] que permite su determinación elaborando un único compacto.

La ejecución de estos ensayos se llevó a cabo en una máquina universal de ensayos INSTRON 5505 (Figura 3.11) utilizando compactos cilíndricos de 8 mm de diámetro y entre 1.0-1.5 g de masa. Una vez lubricada la matriz y llena con el polvo, se han aplicado dos rampas de subida continua de la carga hasta alcanzar el valor de carga final. La primera rampa está definida a una velocidad de 588 N/min hasta 25 MPa. La siguiente rampa está definida a una velocidad de 5880 N/min, hasta llegar a una presión aplicada de 1200 MPa. Una vez alcanzado el valor de carga final ésta se mantiene durante dos minutos y a continuación se descarga.



Figura 3.11. Máquina universal de ensayos INSTRON 5505.

Para la correcta ejecución del ensayo, es de gran importancia la limpieza de la matriz y punzones empleados, para así evitar fuerzas de fricción que alteren el resultado real.

3.3.6 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DEL POLVO

Las propiedades fundamentales de los sólidos metálicos vienen determinadas por sus características a nivel atómico. No obstante, la estructura definida por agregados de gran número de átomos (granos), tiene un importante efecto sobre las propiedades, en particular la resistencia y la ductilidad. Además, en el caso de piezas sólidas obtenidas a partir de materiales pulverulentos, la morfología y tamaño de las partículas tiene un efecto sobre las propiedades finales del material. Por lo tanto, la comprensión del comportamiento mecánico del material requiere su estudio y análisis a nivel microscópico.

3.3.6.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

El microscopio electrónico de barrido empleado (*SEM*, *Scanning Electron Microscopy*) ha sido el modelo XL 30 de PHILIPS (Figura 3.12) del Servicio de Microscopía de la Universidad de Sevilla.



Figura 3.12. Microscopio electrónico de barrido PHILIPS XL 30.

La alta resolución y profundidad de campo de los microscopios electrónicos permiten la caracterización al detalle de la forma de las partículas de polvo. La observación de los polvos en el modo de electrones secundarios (*SE, Secondary Electrons*) permite observar el estado superficial y determinar a la perfección el tipo de morfología de las partículas. Además, la microscopía electrónica incluye la técnica de microanálisis de energía dispersiva de rayos X (*EDS, EDX o XEDS, Energy-dispersive X-ray spectroscopy*).

Esta técnica se basa en el hecho de que los átomos de un material emiten rayos X al incidir sobre ellos un flujo de electrones de energía suficiente como para arrancar algunos de los electrones de dichos átomos. Como los rayos X son emitidos con una energía característica de cada elemento químico es posible identificar y cuantificar los elementos presentes en la muestra. Se trata, por tanto, de una técnica de análisis no destructivo de gran importancia en la identificación de las diferentes fases y microconstituyentes que forman el material.

3.3.6.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X es una técnica no destructiva ampliamente utilizada para la caracterización de materiales cristalinos. Entre sus principales usos se encuentra la identificación de fases, análisis cuantitativo y la determinación de imperfecciones estructurales.

Se basa en el hecho de que cuando un haz de rayos X incide sobre un material cristalino, es dispersado (*scattered*) produciendo fenómenos de interferencia destructiva en la mayor parte de las direcciones. Sin embargo, debido a la ordenación periódica de los átomos en el material, las ondas dispersadas se refuerzan en ciertas direcciones, determinadas por la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (42)$$

donde λ es la longitud de onda del haz de luz de rayos X, d_{hkl} es la distancia entre planos $\{hkl\}$ que producen la dispersión constructiva (difracción), θ es el ángulo

entre el haz de rayos y los planos que producen la difracción, y n es un número entero.

Como en un cristal hay diferentes familias de planos y con distintos espaciados, definidos por los parámetros reticulares de la red, existirán también varios ángulos para los que se cumple la ley de Bragg. Puesto que la estructura cristalina es algo característico de cada material, y no existen dos sustancias con la misma estructura cristalina, el conjunto de espaciados entre sus planos también será único para cada cristal. Así pues, se constata que no existen dos sustancias cristalinas con el mismo diagrama de difracción, de modo que, a partir de esta técnica, pueden identificarse las fases que forman un material cristalino cualquiera.

Además, a partir del diagrama de difracción de una sustancia, puede realizarse la cuantificación de las diferentes fases que la componen mediante el método de Rietveld. Hugo Rietveld propuso su método en el año 1967, y fue la resolución de la estructura del superconductor de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ lo que le proporcionó fama mundial. Se basa en el ajuste de un difractograma experimental por el método de mínimos cuadrados, hasta obtener la mínima diferencia entre el patrón experimental y el calculado; es decir, se trata de minimizar la siguiente expresión:

$$S_y = \sum_i m_i (y_i - y_{c,i})^2 \quad (43)$$

donde m_i es el factor de peso, y_i es la intensidad experimental medida en el paso i del difractograma y $y_{c,i}$ es la intensidad teórica en el paso i .

Para la construcción de este patrón teórico, se tienen en cuenta aspectos estructurales (grupo espacial, factores térmicos, etc), microestructurales (concentraciones, tamaño de cristalito, microdeformaciones, etc) e instrumentales (cero del equipo, aberraciones, etc). Todo esto se recoge en la expresión:

$$y_{c,i} = \sum_j y_{i,j} = \sum_j S_j \sum_k L_{k,j} F_{k,j}^2 \phi_{k,j} (2\theta_i - 2\theta_{k,j})^{P_{k,j}} A + y_{b,i} \quad (44)$$

Por otra parte, la ley de Bragg indica que en condiciones ideales, la difracción en un cristal de un haz de rayos X paralelo y monocromático se produce

para valores discretos de θ . Sin embargo, en la realidad, y debido tanto a factores instrumentales como al grado de perfección cristalina de la muestra, la difracción se produce en un intervalo angular alrededor de θ , produciendo un ensanchamiento de las líneas. La anchura de los picos debido a factores instrumentales, ancho instrumental, es característico de cada equipo de difracción, e independiente de la muestra analizada. Empleando una muestra estándar, bien cristalizada, puede determinarse el ensanchamiento de los picos debido al equipo de difracción, de modo que al analizar otra muestra cualquiera, puede determinarse el ancho de los picos debido a las imperfecciones cristalinas del material analizado.

Entre estas imperfecciones, que pueden medirse mediante difracción de rayos X, están el tamaño de cristalito, y las microtensiones en el material. Existen varios métodos para su determinación, con diferentes ventajas e inconvenientes, encontrándose entre los más rigurosos el de LeBail, Williamson-Hall y Langford.

El difractómetro empleado ha sido un Burcker D8 Advance usando radiación $\text{CuK}\alpha$. Los difractogramas han sido realizados en el intervalo $20\text{-}80^\circ$, con un paso de 0.015° y un tiempo de 0.5 s. El ajuste de los mismos se realizó por el método de Rietveld y se les aplicaron los métodos de LeBail, Williamson-Hall y Langford. Para el análisis cualitativo de las fases presentes en las muestras se ha utilizado la aplicación EVA[®] del paquete DIFFRACC PLUS[®], mientras que el análisis cuantitativo fue realizado con TOPAS[®], ambos suministrados por BRUKER[®].

3.4 PROCESADO SECUNDARIO: PRENSADO Y SINTERIZACIÓN

El procesamiento secundario utilizado en esta investigación ha consistido en un ciclo simple de prensado uniaxial en frío, a una presión de 850 MPa, seguido de un tratamiento de sinterización en vacío de 5 Pa y a una temperatura de 650 °C durante 1 hora.

3.4.1 PRENSADO EN FRÍO

Los compactos fabricados han sido probetas cilíndricas y de tracción. Los compactos de tipo cilíndrico fueron fabricados en la mayoría de los casos con una masa de polvo de 3 g, siendo el diámetro de 12 mm (Figura 3.13a). Las probetas de tracción fueron realizadas de acuerdo a las normas MPIF 10 [248] y ASTM A370 [249]. La masa de polvo utilizada en su fabricación fue de 4 g, con una geometría y dimensiones como la que se muestra en la Figura 3.13b.

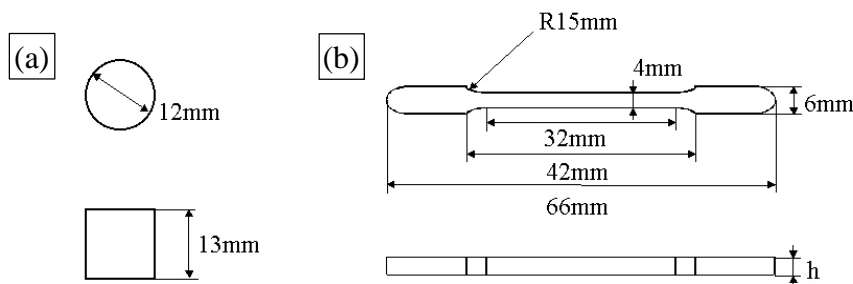


Figura 3.13. Geometría de las probetas a) cilíndricas y b) de tracción plana fabricadas.

La matriz empleada en la fabricación de los compactos cilíndricos es de acero 1.2419 (F-522) bonificado. La empleada en las probetas de tracción plana tiene un núcleo de acero 1.2419 zunchado por medio de un anillo de acero 1.6561 (F-127) normalizado.

El lubricante utilizado para reducir la fricción entre la pared interna de las matrices y la superficie de los punzones ha sido una suspensión de acetona y cera orgánica EBS (etilen-bis-estereamida) aplicada sobre las paredes de la matriz. La suspensión lubricante se prepara con una relación cera-acetona de 1g por cada 10

ml, lo que permite depositar capas de apariencia uniforme y peso unitario aproximado de $3.5 \mu\text{m}/\text{mm}$.

El prensado de los polvos se ha llevado a cabo en una máquina universal de ensayos SUZPECAR MUE-60 con control automático (Figura 3.14). En el caso de las probetas cilíndricas se aplicó un velocidad de carga de 588 N/s, mientras que en las probetas de tracción la velocidad de carga fue de 1078 N/s. Salvo casos particulares, todas las probetas fueron prensadas a una presión de 850 MPa, carga que una vez alcanzada se mantuvo durante 2 minutos, transcurridos los cuales se procedió a la descarga y extracción del compacto.



Figura 3.14. Máquina universal de ensayos SUZPECAR MUE-60 empleada para prensar los polvos.

3.4.2 SINTERIZACIÓN

El sinterizado de los compactos se ha llevado a cabo en un horno de tubo horizontal LINBERG modelo 54553-H de 12 kW de potencia, con resistencias de SiC y controlador de temperaturas programable EURO THERM. Dicho controlador de

temperatura está conectado a un termopar, el cual es introducido en el horno mediante una varilla unida a la tapadera de la boca de carga. El tubo del horno es de acero AISI 304 (1.4301) y está refrigerado por sus extremos mediante un circuito cerrado de agua. El sinterizado de las muestras se ha realizado en vacío de 5 Pa conectando una bomba rotativa TELSTAR al tubo del horno.



Figura 3.15. Horno de sinterizado LINBERG 54553-H.

El sinterizado de todas las muestras ha seguido la rampa de calentamiento recogida en la Tabla 3.1 hasta alcanzar los 650 °C, manteniéndose dicha temperatura durante 1 hora (Figura 3.16). La extracción de las muestras del horno se realizó por debajo de los 200 °C dejándolas enfriar al aire hasta alcanzar la temperatura ambiente.

Tabla 3.1. Ciclo de sinterización de las muestras.

Etapa	1	2	3
Gradiente (°C/min)	10	5	1
Temperatura final (°C)	600	645	650
Duración (h)	0	0	1

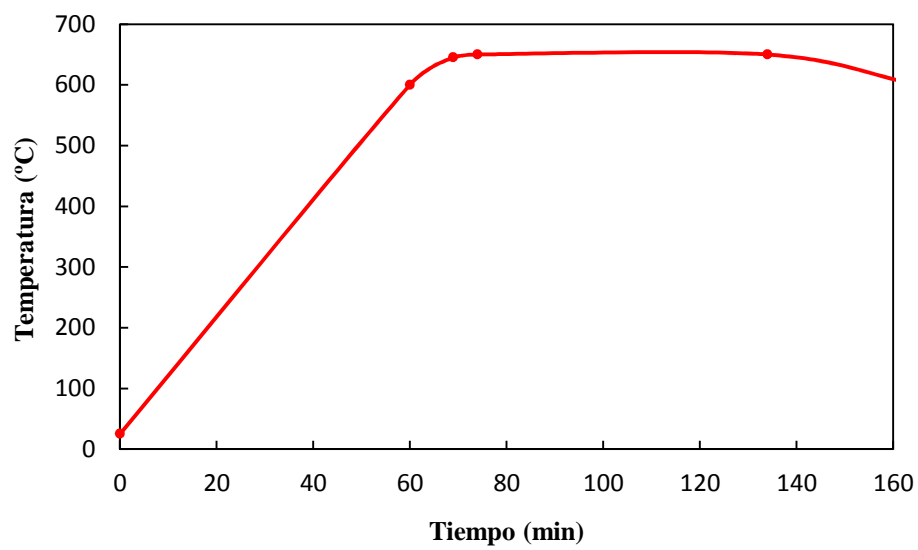


Figura 3.16. Representación gráfica del ciclo de sinterización.

3.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPACTOS

A partir de cada uno de los lotes de polvo se han fabricado un mínimo de cuatro probetas cilíndricas y seis de tracción. A las probetas cilíndricas se les ha medido, tanto tras el prensado como tras la sinterización, las dimensiones, masa y dureza. En algunas ocasiones fueron empastilladas y pulidas para la observación de su microestructura en los microscopios óptico y electrónico. Por el contrario, las probetas de tracción han quedado relegadas al ensayo para el cual fueron fabricadas.

3.5.1 DENSIDAD

3.5.1.1 DENSIDAD APARENTE

La densidad aparente fue calculada en las probetas cilíndricas a partir de medidas geométricas y de la masa de la misma.

$$\rho_{ap} = \frac{m}{V} = \frac{m}{\pi r^2 h} \quad (45)$$

donde m es la masa, r es el radio y h es la altura.

Las medidas geométricas consistieron en la medida de ocho alturas a lo largo del perímetro de la probeta y ocho radios, cuatro en cada una de las bases y dos a media altura. Tales medidas fueron realizadas con un calibre digital MITUTOYO con apreciación de centésimas de milímetro.

Por otra parte, el cálculo de la masa se obtuvo mediante una balanza digital DENVER SI-2002, con apreciación de las centésimas de gramo.

3.5.1.2 DENSIDAD ABSOLUTA

Para determinar la densidad absoluta de los compactos de cada material fabricado, se tomó una muestra del polvo molido y se sometió a un tratamiento térmico idéntico al de sinterización (650 °C, 1h en vacío). Posteriormente, se determinó la densidad absoluta de estos polvos tratados mediante el picnómetro automático ACCUPYC II 1340 (Figura 3.7) tal como se describe en el apartado 3.3.3.3. La

masa de polvo introducida en el picnómetro fue pesada en una balanza digital METTLER AE-160 con apreciación de la diezmilésima de gramo.

3.5.1.3 DENSIDAD RELATIVA

A partir de los valores de densidad aparente y absoluta, descritos en los apartados 3.5.1.1 y 3.5.1.2 respectivamente, se ha obtenido el valor de densidad relativa de los compactos expresada en tanto por ciento:

$$\rho_{rel} = \frac{\rho_{ap}}{\rho_{abs}} \times 100 \quad (46)$$

donde ρ_{ap} es la densidad aparente y ρ_{abs} es la densidad absoluta. La densidad relativa es un parámetro que resulta de gran utilidad para comparar propiedades relacionadas con la densidad, como por ejemplo la porosidad y el grado de densificación de la muestra.

3.5.2 DUREZA BRINELL

Los ensayos de dureza de los compactos se han realizado de acuerdo a las normas MPIF estándar 43 [250], ASTM E 10 [251] y UNE-EN ISO 6506-1:2006 [252] utilizando para ello una máquina universal de ensayos de dureza EMCO-M4U-025 como la mostrada en la Figura 3.17.



Figura 3.17. Durómetro universal EMCO-M4U-025.

Para la medida de dureza se realizaron cuatro indentaciones en una de las caras, tras el prensado y otras cuatro en la otra cara tras el sinterizado. El indentador empleado ha sido una punta esférica de carburo de wolframio de 2.5 mm de diámetro. La carga aplicada para la indentación de las probetas tras el prensado fue 306.25 N, mientras que tras el sinterizado se aplicó 612.5 N. Esto, junto con el indentador empleado, da lugar a las medidas de dureza HB5 y HB10, respectivamente.

3.5.3 ENSAYO DE TRACCIÓN

Para llevar a cabo el ensayo de tracción se ha utilizado una máquina universal de ensayos INSTRON 5505 con célula de carga de 100 kN y un extensómetro de 25 mm (Figura 3.18a). El agarre de la probeta a ensayar es por medio de unas mordazas como se muestra en la Figura 3.18b. El control del ensayo ha sido por carga, fijando una velocidad de 100 N/s.

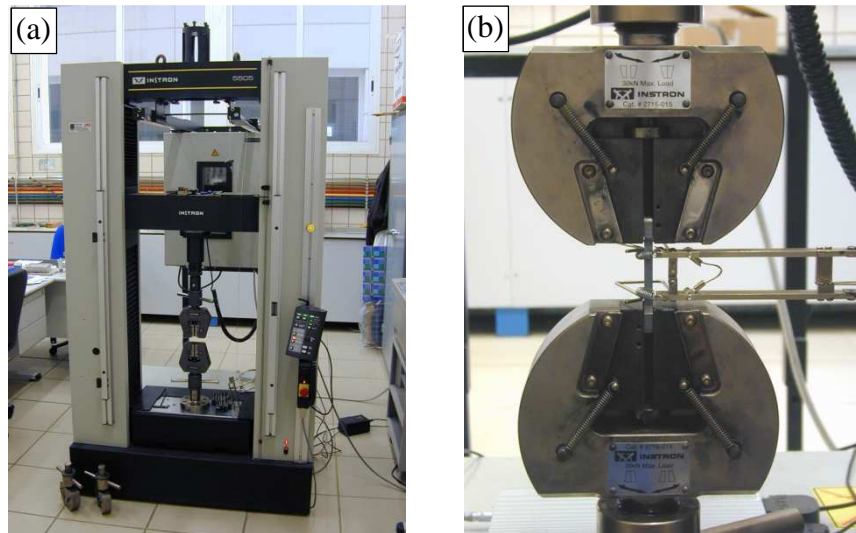


Figura 3.18. a) Máquina universal de ensayos INSTRON 5505 y b) mordazas de sujeción de la probeta durante la ejecución del ensayo de tracción.

La captura y análisis de los resultados del ensayo son controlados por medio de un ordenador con el software suministrado por el fabricante.

Previo al ensayo de tracción las probetas son marcadas con líneas separadas 25 mm desde cada uno de los extremos tal y como se muestra la Figura 3.19.



Figura 3.19. Probetas de tracción marcadas para la medida de la deformación tras el ensayo.

A partir de la medida de separación de las líneas antes y después del ensayo se puede determinar la deformación remanente tras la rotura. Para la medida de separación de las líneas se ha usado el dispositivo óptico de un microdurómetro ZWICK 3212. A partir de estas medidas se obtiene el alargamiento como:

$$\Delta l[\%] = \frac{l_f - l_0}{l_0} \times 100 \quad (47)$$

donde l_0 es la distancia de separación antes del ensayo y l_f la distancia tras el ensayo. No obstante, el extensómetro de 25 mm que incorpora el equipo en cada ensayo permite registrar las deformaciones de la probeta por unidad de tiempo durante el ensayo.

Además de la medida del alargamiento, a partir de la curva obtenida tras el ensayo se puede obtener también la resistencia a tracción del material, así como el límite elástico y el módulo de Young. En el caso de la resistencia, esta vendrá dada por la expresión:

$$R[MPa] = \frac{9.81 \cdot C[N]}{a \cdot e[mm^2]} \quad (48)$$

siendo C el valor de la carga de rotura, y a y e los valores de las dos dimensiones de la sección de la probeta.

3.5.4 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

3.5.4.1 MICROSCOPIA ÓPTICA

A pesar de la pobre resolución y profundidad de campo de la microscopía óptica frente a la electrónica, resulta de gran utilidad en la caracterización de los materiales. Y es que esta técnica de caracterización proporciona una imagen macroestructural del material, la cual puede ser analizada en aquellos detalles de interés por medio de otras técnicas que permitan mayor magnificación y resolución.

En esta investigación se ha utilizado un microscopio óptico NIKON EPIPHOT 200 (Figura 3.20) con ocular de 10X y objetivos de 5X, 10X, 20X, 40X y 100X. La captación de las imágenes se ha realizado por medio de una cámara digital NIKON CoolPix 4500.



Figura 3.20. Microscopio óptico NIKON EIPHOT 200.

Previo a su observación en el microscopio, las muestras fueron sometidas a un proceso de preparación metalográfica. Para ello se comenzó por un empastillado en caliente seguido de un desbaste en húmedo sobre papel de carburo de silicio de 600, 1000 y 2400. A continuación, se continuó con un pulido con polvo de diamante seguido de un pulido con polvo de óxido de magnesio. No obstante, en algunos casos se suprimió el pulido con diamante y se aplicó un desbaste hasta un papel de 4000.

3.5.4.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Mediante microscopía electrónica de barrido se ha podido observar la metalografía de los compactos cilíndricos así como realizar un estudio fractográfico de los compactos de tracción tras ser ensayados. Para su observación en el microscopio electrónico, las muestras fueron preparadas metalográficamente, tal y como se ha descrito en el apartado 3.5.4.1. Tras la preparación se les dio un recubrimiento de oro mediante sputtering, o de carbono mediante evaporación térmica, según el caso, para hacerlos conductores de electricidad. La observación mediante electrones retrodispersados (BSE) de las probetas así preparadas, junto con la técnica de

energía dispersiva de rayos X (EDX), permite la identificación y cuantificación de segundas fases e intermetálicos que pudieran formarse tras el tratamiento térmico.

En el caso de las probetas de tracción, éstas no requirieron de ningún tipo de preparación para su estudio fractográfico, excepto un proceso de corte de las misma hasta una longitud menor o igual a 7 mm.

El microscopio electrónico de barrido empleado en la caracterización de los compactos ha sido un XL 30 de PHILIPS (Figura 3.12), el mismo que se ha utilizado para la caracterización de los polvos (apartado 3.3.6.1).

3.5.4.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

La alta magnificación y resolución de la microscopía electrónica de transmisión (*TEM, Transmission Electron Microcopy*) lo convierten en una herramienta idónea para la caracterización de materiales nanocristalinos como los obtenidos en esta investigación.

Además, la observación y cuantificación del tamaño de grano que ofrece esta técnica permiten corroborar y complementar las medidas de tamaño de cristalito obtenidas mediante difracción de rayos X. Asimismo, es posible caracterizar la presencia de diferentes fases trabajando con el microscopio en modo difracción y utilizando el sistema de microanálisis EDX que incorpora.

El microscopio empleado ha sido un PHILIPS CM-200 con microanálisis por EDX del Servicio de Microscopía de la Universidad de Sevilla (Figura 3.21).

A diferencia del microscopio electrónico de barrido, el de transmisión requiere una preparación laboriosa y tediosa. En este caso, la preparación de las probetas ha consistido en un corte de precisión de las probetas cilíndricas en láminas delgadas. A continuación, fueron lijadas hasta un espesor de 100 μm . Para el caso de muestras dúctiles se terminaron de adelgazar mediante electropulido en adelgazador electrolítico TECNUPOL 5, operando a una tensión de 10 V, una temperatura de -20 °C y utilizando una disolución del 30% de ácido nítrico (HNO_3) en metanol como electrolito. Por el contrario, las muestras frágiles tuvieron que ser adelgazadas por dimple utilizando un DIMPLE GRINDER seguido de PIPS, ambos equipos de los Servicios Centrales de la Universidad de Sevilla.



Figura 3.21. Microscopio electrónico de transmisión
PHILIPS CM-200

CAPÍTULO 4

Resultados y Discusión

4.1 ANTECEDENTES

La molienda mecánica de polvos debido a los cambios que produce en la granulometría, morfología y estructura interna de las partículas también modifica la reactividad de éstas. En consecuencia, pueden formarse soluciones sólidas sobresaturadas o compuestos.

La investigación aquí desarrollada es continuación de un trabajo previo [45] en el cual se trató de reforzar polvo de aluminio con carburos, óxidos y nitruros aleándolo mecánicamente durante diez horas bajo diferentes condiciones. La síntesis de carburos de aluminio intentó llevarse a cabo por mecano-síntesis utilizando una atmósfera de metano (CH_4) durante el proceso de aleado mecánico del polvo de aluminio. No obstante, se pudo comprobar que dicho gas tenía un comportamiento totalmente inerte. A pesar de esto, se vio que se formaban carburos a partir de la cera lubricante empleada como agente controlador del proceso (ACP), produciendo una mejora en las propiedades mecánicas del material al incrementar su proporción en la mezcla de polvos iniciales. Así, los compactos fabricados a partir de polvo molido con un 1.5% de cera dieron un valor de resistencia a tracción de 207 MPa, mientras que al usar un 3% dicho valor se incrementó hasta los 300 MPa. Esta mejora es debida fundamentalmente a la formación de carburos de aluminio a partir del carbono de la cera lubricante, la cual a su vez confiere a las partículas de polvo una geometría más esferoidal y un menor tamaño durante la molienda del mismo. Por otro lado, para el refuerzo con óxidos trató de aprovecharse las capas de alúmina (Al_2O_3) que se forman en la superficie de las partículas de aluminio al entrar en contacto con oxígeno. De este modo, para asegurar la regeneración de las capas de alúmina se molió el polvo de aluminio bajo diferentes presiones de aire, concluyéndose que una presión de 10^3 Pa es suficiente para moliendas de diez horas de duración. Para la formación de nitruros de aluminio se aprovechó la naturaleza reactiva del aleado mecánico con objeto de hacer reaccionar el aluminio con el nitrógeno procedente de una atmósfera de molienda compuesta de amoníaco y metano. Esto permitió mejorar notablemente las propiedades del polvo de aluminio así sintetizado. Los compactos fabricados a partir

de estos polvos exhibieron unas propiedades mecánicas que mejoraban al aumentar la proporción de amoníaco de la atmósfera de molienda. A partir del polvo molido en una atmósfera constituida únicamente por amoníaco, se obtuvieron compactos con una resistencia a tracción de hasta 515 MPa, aunque con un alargamiento a la rotura bajo, 0.6%. El posterior estudio basado en el aleado mecánico de polvo de aluminio en una atmósfera de amoníaco confinado, pero con adición de pequeñas cantidades de cobre, permitió obtener combinaciones muy interesantes de resistencia y alargamiento a tracción gracias a que la sinterización tiene lugar en fase líquida. Así, compactos consolidados con polvo molido bajo esas condiciones y con 1.5% de cobre alcanzaron una resistencia a tracción de 474 MPa y un alargamiento del 2.5%.

El objetivo de las experiencias realizadas en esta investigación es la obtención de un polvo nanocristalino de base aluminio reforzado con nitruro de aluminio (AlN), el cual endurezca el material por dispersión. No obstante, en las experiencias realizadas anteriormente no se detectó una cantidad apreciable de nitruro de aluminio y es que la síntesis de un material tan apreciado como éste no es para nada sencilla [253,254]. Es por ello que el aleado mecánico del polvo de aluminio se ha llevado a cabo bajo un flujo de amoníaco, con la intención de que la cantidad de nitrógeno aportada sea mayor y así tratar de favorecer la síntesis de nitruro de aluminio.

4.2 DESIGNACIÓN DE LAS MUESTRAS

Las moliendas realizadas de los polvos de aluminio son denotadas mediante una designación sencilla que permite recoger las condiciones con las que se han llevado a cabo.

Es conveniente saber que todas las moliendas se han hecho con una carga total de 72 g, de los cuales 69.84 g son de Al y 2.16 g (3%) de cera EBS. Asimismo, la temperatura de refrigeración ha sido la misma en las distintas moliendas, 25 °C.

La estructura de la designación es la siguiente:

MA Atm Rpm P HT

- **MA:** corresponden a las siglas del proceso empleado *Mechanical Alloying* (Aleado Mecánico).
- **Atm:** es la atmósfera de molienda. Tiene una estructura del tipo $xX+yY+zZ$, donde las letras minúsculas indican la duración en horas y las mayúsculas la atmósfera utilizada, el signo más es simplemente para indicar la consecución de las atmósferas aplicadas. Se ha designado con una *V* el caso de molienda en vacío y con una *A* el caso de molienda bajo un flujo de amoníaco. Así, por ejemplo, *5V* denota una molienda de cinco horas en vacío, y *1A+4V* denota una molienda llevada a cabo en flujo de amoníaco durante una hora seguida de cuatro horas en vacío.
- **Rpm:** indica la velocidad de giro del molino en revoluciones por minuto.
- **P:** denota que los polvos obtenidos por aleado mecánico han sido compactados por prensado uniaxial aplicando una presión *P1* o *P2* correspondiente a 850 y 1300 MPa, respectivamente.
- **HT:** corresponde a las siglas *Heat Treatment* (Tratamiento Térmico) e indica que el material, bien en forma de polvo o de compacto, ha sido sometido a tratamiento de sinterizado a 650 °C durante 1 h.

De este modo, para una molienda llevada a cabo en flujo de amoniaco durante dos horas y a quinientas revoluciones la designación sería:

$$MA\ 2A\ 500$$

Si tras dos horas en flujo de amoniaco se continúa moliendo en vacío hasta completar un tiempo total de cinco horas quedaría:

$$MA\ 2A+3V\ 500$$

Y finalmente, si se prensa el polvo a 850 MPa y se sinteriza queda:

$$MA\ 2A+3V\ 500\ P1\ HT$$

En el caso de añadir algún otro elemento al aluminio, éste puede aparecer en la designación en dos posiciones diferentes: la primera es delante de la atmósfera de molienda y la segunda tras las revoluciones del molino. En el primer caso indica que dicho elemento, también en forma de polvo, se ha añadido a la mezcla inicial y ha sido aleado mecánicamente, mientras que en el segundo caso el polvo fue añadido tras el proceso de aleado mecánico.

$$MA\ \boxed{qQ}\ \text{Atm Rpm}\ \boxed{qQ}\ P\ HT$$

Asimismo, la letra minúscula q indica el porcentaje en peso añadido y la letra mayúscula Q el elemento añadido, designado de acuerdo al símbolo con el que aparece en la tabla periódica de los elementos. De este modo, para una adición del 1.5% de cobre el cual fue añadido antes de ser aleado mecánicamente durante cinco horas en amoniaco y a quinientas revoluciones, se denotará como:

$$MA\ 1.5Cu\ 5A\ 500$$

Si por el contrario es añadido al polvo de aluminio tras haber sido aleado mecánicamente quedará:

$$MA\ 5A\ 500\ 1.5Cu$$

4.3 MATERIALES DE PARTIDA

4.3.1 ALUMINIO

El polvo de aluminio utilizado en esta investigación como material base (Al ER) ha sido suministrado por ECKA GRANULES. La denominación comercial es ECKA AS 61, y es obtenido por atomización de aluminio fundido usando aire comprimido. Posee los certificados ISO 9001 e ISO 14001 asegurando el fabricante una pureza del 99.7%, un tamaño de partícula inferior a 125 μm , y una densidad absoluta de 2.69 g cm⁻³.

Tabla 4.1. Máximo porcentaje en peso de impurezas del polvo de aluminio.

Impureza	Contenido máximo (%)
Silicio	0.25
Hierro	0.35
Zinc	0.05
Cobre	0.02
Titanio	0.02
Otros	0.50

La distribución granulométrica del polvo se muestra en la Figura 4.1. Como puede observarse, y de acuerdo con la especificación del fabricante, el tamaño de las partículas es siempre inferior a 125 μm , teniendo un tamaño medio de 80.5 μm .

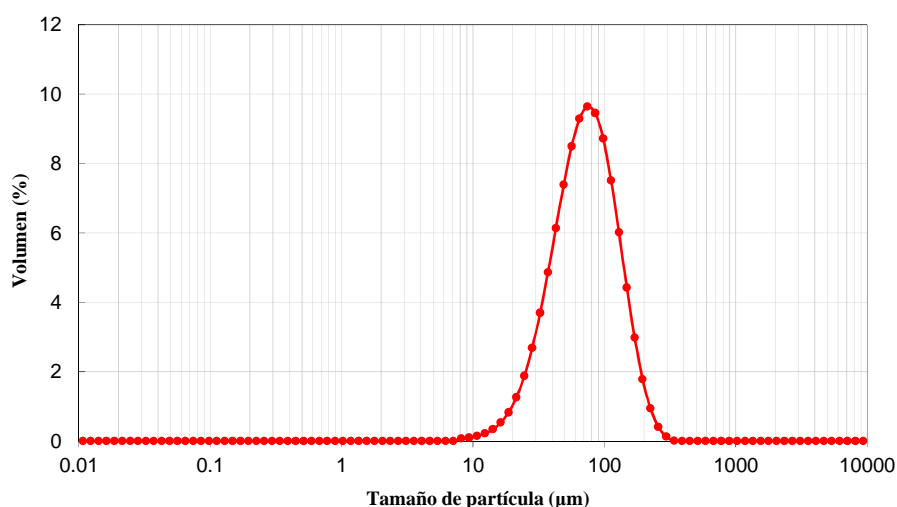


Figura 4.1. Distribución granulométrica del polvo de aluminio en estado de recepción (Al ER).

La observación microscópica del polvo revela una morfología irregular con un tamaño de partícula no uniforme. Asimismo, la superficie de las partículas muestra cierta rugosidad. La nula fluidez que presenta el polvo es debido tanto a la forma irregular de las partículas como a su rugosidad superficial. Respecto a su densidad aparente, ésta alcanza un valor de $0.97 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

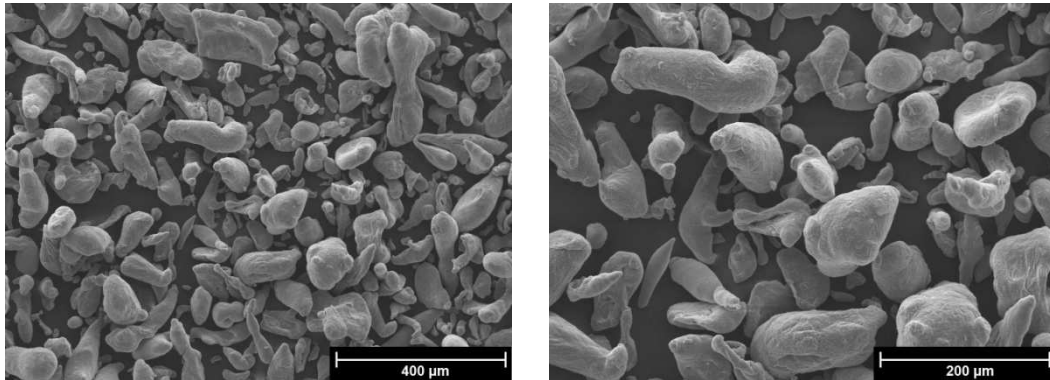


Figura 4.2. Micrograffías SEM del polvo de aluminio en estado de recepción.

La Figura 4.3 recoge la curva de compresibilidad del polvo obtenida, tal y como se discutió en el apartado 3.3.5, como la densidad relativa de los compactos frente a la presión de compactación. La buena compresibilidad del mismo, derivada de su baja dureza, se refleja en unos valores de densidad superiores al 95% para presiones de 200 MPa.

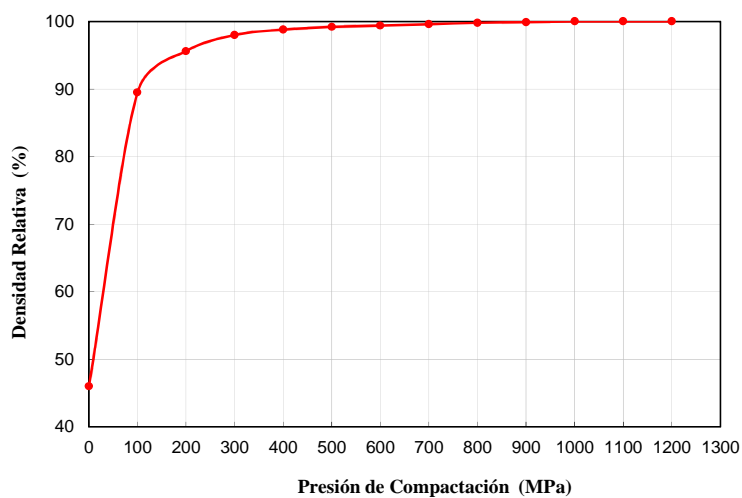


Figura 4.3. Curva de compresibilidad del polvo de aluminio en estado de recepción (Al ER).

4.3.2 COBRE

El polvo de cobre empleado en algunas de las experiencias ha sido suministrado también por la empresa alemana ECKA GRANULES bajo la denominación comercial ECKA Copper CH-L10. Este polvo ha sido fabricado disolviendo cátodos de cobre de alta pureza en un baño de ácido sulfúrico por medio de corriente continua. De acuerdo con la especificación del fabricante, menos del 5% de las partículas de polvo tienen un tamaño superior a 45 μm , siendo la superficie específica de las mismas de 0.2-0.25 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. La caracterización granulométrica realizada (Figura 4.4) corrobora estos valores.

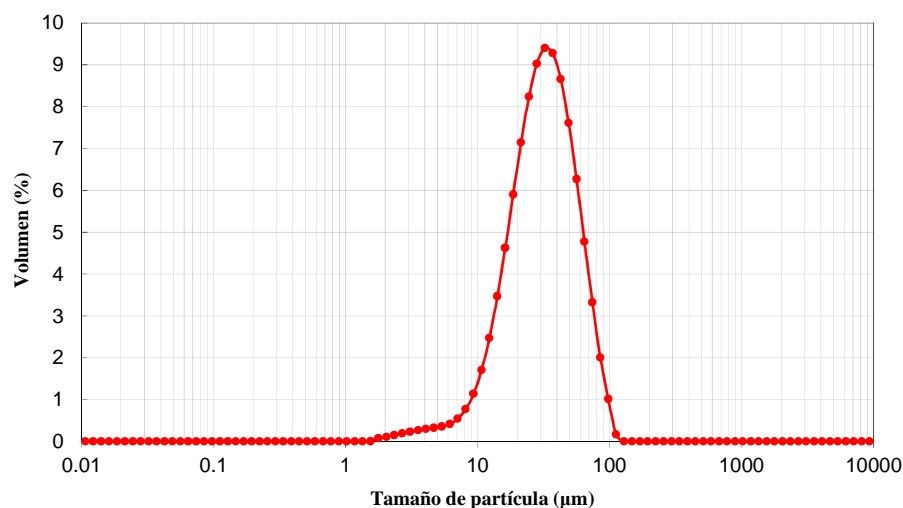


Figura 4.4. Distribución granulométrica del polvo de cobre.

En cuanto a la morfología de las partículas de cobre, su observación microscópica (Figura 4.5) ha desvelado una geometría dendrítica. La fabricación del polvo por electrólisis da lugar a partículas alargadas y estrechas con bordes puntiagudos. Como consecuencia de su morfología, el polvo posee una fluidez nula y una densidad aparente baja ($0.9\text{-}1.1\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

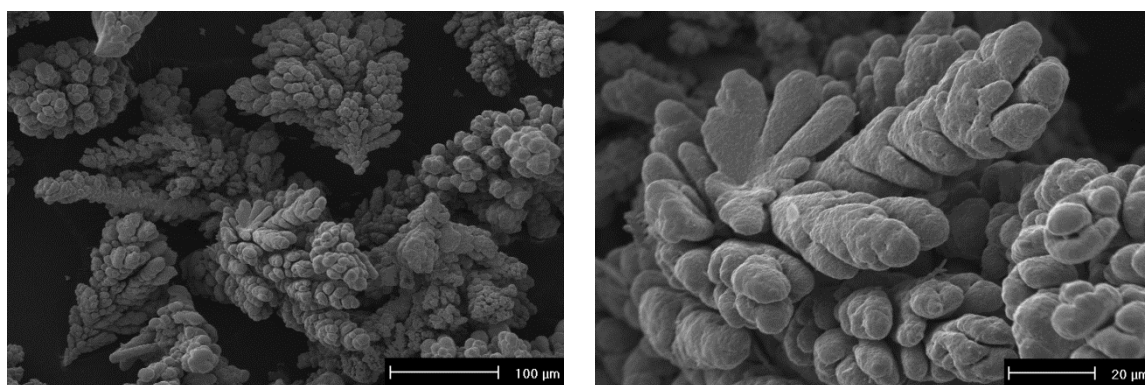


Figura 4.5. Micrografías SEM de la estructura dendrítica de las partículas de polvo de cobre.

4.3.3 CERA ORGÁNICA

Como agente controlador del proceso se ha empleado una cera orgánica micropolvo (etilen-bis-estearamida) de la empresa CLARIANT. El empleo de esta cera durante la molienda previene la soldadura excesiva de las partículas de polvo, entre sí y con el medio de molienda, estableciendo un equilibrio entre los procesos de fractura y soldadura. Asimismo, durante el posterior sinterizado, la cera es quemada en su totalidad por debajo de 500 °C, sin depositarse en las paredes del horno o en otros conductos.

Por otro lado, la cera orgánica también se ha usado como lubricante de las paredes internas de las matrices empleadas para la fabricación de los compactos. El lubricante aplicado consiste en una suspensión preparada con 1 g de cera por cada 10 ml de acetona, y su uso es necesario para reducir la fricción entre los punzones y la matriz. En la literatura científica, se pueden encontrar diversos tipos de lubricantes y diferentes formas de aplicarlos [255-258]. Normalmente, los lubricantes se añaden mezclándolos con el polvo metálico, aunque esto puede tener efectos negativos sobre algunas de las propiedades de los compactos. En general, la adición del lubricante a la mezcla de polvo puede reducir la resistencia del compacto, tanto en verde como tras el sinterizado, por la dificultad para su completa eliminación, y el empeoramiento que producen de la sinterabilidad. En el curso de esta investigación se ha empleado siempre una lubricación de las paredes para la fabricación de los compactos.

Tabla 4.2. Propiedades de la cera orgánica micropolvo.

PROPIEDAD	VALOR
Densidad a 20 °C	1 g/cm ³
Densidad aparente	0.3 g/cm ³
Tamaño de partícula	< 40 µm
Tamaño medio de partícula	15 µm
Composición química	H ₃₅ C ₁₇ CONHC ₂ H ₄ NHCOC ₁₇ H ₃₅

4.3.4 AMONIACO

Las moliendas han sido realizadas bajo una atmósfera nitrurante con objeto de incorporar nitrógeno a la red de aluminio. Como gas nitrurante se ha usado amoniaco (NH₃) en lugar de nitrógeno, pues la energía de enlace N-H es mucho menor que la energía de enlace N-N, lo cual facilita la disociación del gas.

El amoniaco ha sido suministrado por la división Alphagaz de la empresa AIR LIQUIDE. La distinción de calidad N° 36 garantiza una pureza superior al 99.96%, siendo la principal impureza la humedad, presente en 200 ppm.

El amoniaco es un gas muy corrosivo y altamente tóxico por lo que debe manejarse con precaución, siendo necesario instalaciones costosas para su uso. Por lo tanto, resulta conveniente conocer aspectos relacionados con la seguridad y su manipulación:

- Puede reaccionar violentamente con materias oxidantes.
- Puede reaccionar violentamente con ácidos.
- Reacciona con agua para formar álcalis corrosivos.
- Puede causar inflamación en las vías respiratorias y en la piel.
- La inhalación en grandes cantidades conlleva a espasmos pulmonares, edemas laríngeos y formación de pseudomembranas.

Asimismo, es considerado por norma un gas no inflamable, a pesar de tener límites de inflamabilidad en el aire entre el 15 y el 27%.

En Tabla 4.3 se recogen algunos datos físicos y químicos del amoniaco aportados por el fabricante.

Tabla 4.3. Aspectos característicos del amoníaco.

PROPIEDAD	RESULTADO
Peso Molecular	17 g/mol
Temperatura de Fusión	-77 °C
Temperatura de Ebullición	-33 °C
Temperatura Crítica	132 °C
Densidad Relativa del Gas	0.6 (aire=1)
Densidad Relativa del Líquido	0.7 (agua=1)
Solubilidad en Agua	Se hidroliza
Apariencia y Color	Incoloro
Olor	Amoniacal - Sofocante
Tóxico TLV	25 ppm
Corrosivo	Si
Límite de Inflamabilidad en el Aire (%)	15-27

4.4 MOLIENDA EN FLUJO CONTINUO DE AMONIACO

Como punto de partida se llevaron a cabo una serie de moliendas en flujo continuo de amoniaco a dos velocidades diferentes del rotor, 300 y 500 rpm, y tiempos comprendidos entre 1 y 5 h. La finalidad de emplear diferentes velocidades es estudiar la influencia de la energía de molienda en la evolución morfológica de las partículas y el grado de incorporación de nitrógeno alcanzado en función del tiempo de aleado mecánico bajo una corriente de amoniaco gaseoso. Asimismo, también se realizaron moliendas en vacío a 500 rpm con objeto de comparar la influencia de la atmósfera de molienda y la duración de las experiencias sobre las características de las diferentes muestras polvo, así como la naturaleza y cantidad de segundas fases que se forman.

Para estudiar la influencia de las condiciones de molienda sobre las diferentes muestras de polvo se ha realizado inicialmente un estudio granulométrico, y a continuación un estudio morfológico. Asimismo, también se ha llevado a cabo un estudio de densidad y de compresibilidad para determinar la capacidad de densificación de los mismos. Por otro lado, se procedió a identificar y cuantificar las fases presentes tanto en los polvos molidos como tras haber sido éstos sometido a un tratamiento térmico. Finalmente, se fabricaron compactos a fin de poder evaluar las propiedades mecánicas.

4.4.1 GRANULOMETRÍA

La Figura 4.6 recoge las distribuciones granulométricas del aluminio en estado de recepción (*Al ER*) y de los polvos aleados mecánicamente en flujo de amoniaco a 300 y 500 rpm (*MA A 300* y *MA A 500*, respectivamente). Para las muestras molidas a 300 rpm (Figura 4.6a) se observa, como sucede habitualmente con la molienda de polvos dúctiles, que inicialmente el tamaño medio de las partículas aumenta. Así, tras una hora de molienda (*MA 1A 300*) la distribución de tamaño de partícula se desplaza a la derecha de la curva correspondiente al polvo de aluminio de partida. No obstante, conforme aumenta la duración del aleado, las partículas de polvo comienzan a fracturarse como consecuencia del proceso de endurecimiento por deformación al cual están sometidas. De este modo, la distribución de tamaños comienza a desplazarse a la

izquierda (*MA 2A 300*), hacia tamaños de partícula menores. Para tiempos de molienda de tres horas (*MA 3A 300*) el tamaño medio es ya inferior al tamaño de partida y continúa disminuyendo tras cinco horas (*MA 5A 300*). Por el contrario, cuando se lleva a cabo la molienda a una velocidad del rotor de 500 rpm (Figura 4.6b) el tamaño medio de partícula disminuye desde las primeras horas de molienda. Como puede apreciarse en la Figura 4.6b, y tras haber molido el polvo de aluminio durante una hora (*MA 1A 500*), la distribución de tamaños se sitúa a la izquierda de la distribución del *Al ER*. En este caso, al igual que ocurría al moler a 300 rpm, el tamaño medio de partícula disminuye al aumentar la duración del proceso. Sin embargo, la menor energía introducida durante el proceso de aleado mecánico cuando se realiza a 300 rpm, hace que la evolución del tamaño de partícula sea más lenta (Figura 4.6a). En consecuencia, el polvo necesita más tiempo para endurecerse, homogeneizarse y disminuir de tamaño, de ahí que se obtengan distribuciones anchas y mayor tamaño de partícula para las mismas horas de molienda, si se compara con los polvos molidos a 500 rpm (Figura 4.6b).

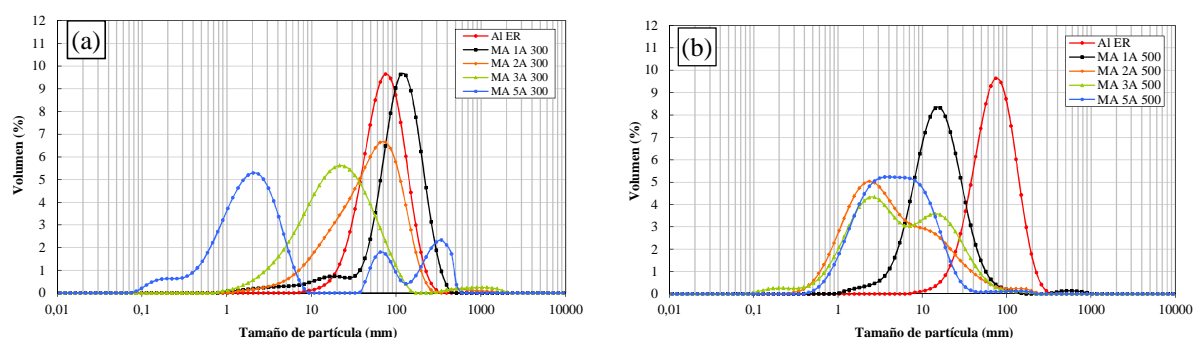


Figura 4.6. Granulometrías del aluminio en estado de recepción (*Al ER*) y de las muestras molidas a (a) 300 rpm y (b) 500 rpm.

En efecto, cuantitativamente, al llevar a cabo el proceso de aleado mecánico a una velocidad de 300 rpm el polvo pasa de un tamaño medio inicial de partícula de 80.5 μm a aumentar hasta 119 μm tras 1 h, disminuyendo a continuación a tamaños de 66.3 y 48.5 μm tras 2 y 3 h de molienda, respectivamente. Sin embargo, al realizarse a 500 rpm el tamaño de las partículas es reducido con mucha mayor rapidez. Así, tras sólo 1 h de molienda el tamaño es de 22.8 μm , y continúa disminuyendo tras 2 y 5 h hasta 10.0 y 7.6 μm , respectivamente. Además a la vista de las distribuciones granulométricas de los polvos aleados durante dos, tres y cinco horas a una velocidad

de 500 rpm (*MA 2A 500*, *MA 3A 500* y *MA 5A 500*, respectivamente) parece que tras dos horas de proceso se alcanza el estado estacionario.

En cuanto a la falta de simetría que se aprecia para tamaños grandes en las curvas de los polvos molidos 2 y 3 h a 500 rpm (*MA 2A 500* y *MA 3A 500*), así como la aparición de picos en la zona de mayor tamaño en los polvos molidos 5 h a 300 rpm (*MA 5A 300*), parece estar relacionada con el hecho de que el polvo obtenido es muy fino y tiende a aglomerarse. Además, la gran cantidad de amoníaco introducido durante la molienda favorece la adherencia de las partículas aumentando la tendencia del polvo a aglomerarse.

Por otra parte, la Figura 4.7 recoge las distribuciones granulométricas del *Al ER* y de los polvos molidos en vacío, a 500 rpm variando el tiempo de molienda desde una hasta cinco horas.

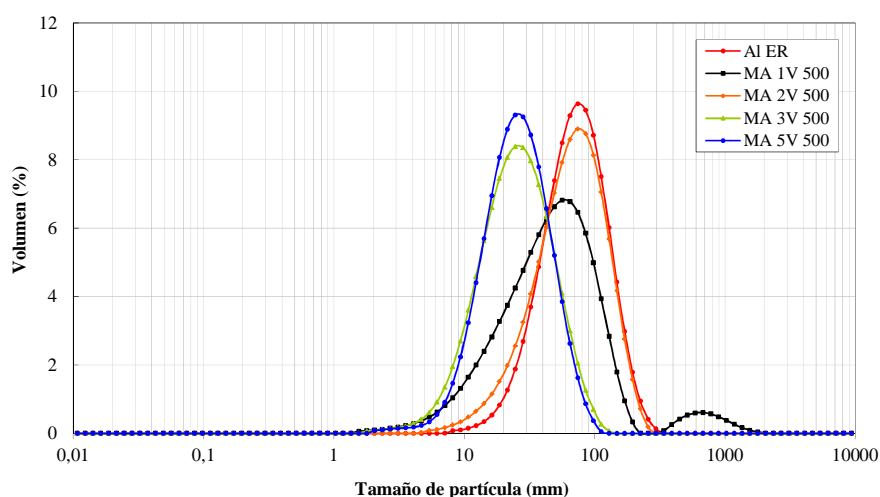


Figura 4.7. Distribuciones granulométricas del aluminio en estado de recepción (*Al ER*) y de las muestras molidas en vacío, a 500 rpm durante 1, 2, 3 y 5 h.

A la vista de los resultados, se tiene que las distribuciones obtenidas en este caso son, en general, más simétricas y estrechas, incluso después de 5 h de molienda. Sin embargo, a diferencia de los polvos molidos en flujo de amoníaco a las mismas revoluciones, los molidos en vacío reducen en menor grado su tamaño medio de partícula. Tras 5 h de molienda, las partículas reducen su tamaño hasta 21.9 μm , lejos de las 7.6 μm de las moliendas en flujo de amoníaco.

4.4.2 MORFOLOGÍA

Para las muestras molidas a 300 rpm, el cambio morfológico de las partículas de polvo de aluminio se produce de forma progresiva y siguiendo las etapas habituales [259] a medida que aumenta el tiempo de molienda. Inicialmente, durante la primera hora del proceso al tener las partículas de aluminio carácter dúctil, éstas son deformadas plásticamente al ser golpeadas por las bolas. En consecuencia, pasan de tener una simetría equiaxial a adquirir una morfología laminar o de escamas (Figura 4.8a), que se prolonga en el tiempo (*MA 2A 300* y *MA 3A 300*), reduciendo lentamente su tamaño (Figura 4.8b y c). No obstante, el repetitivo proceso de colisión de las bolas fragiliza las partículas como consecuencia del endurecimiento por deformación padecido. Así, después de cierto tiempo éstas vuelven adquirir una simetría equiaxial, reduciéndose notablemente su tamaño respecto al de partida (Figura 4.8d).

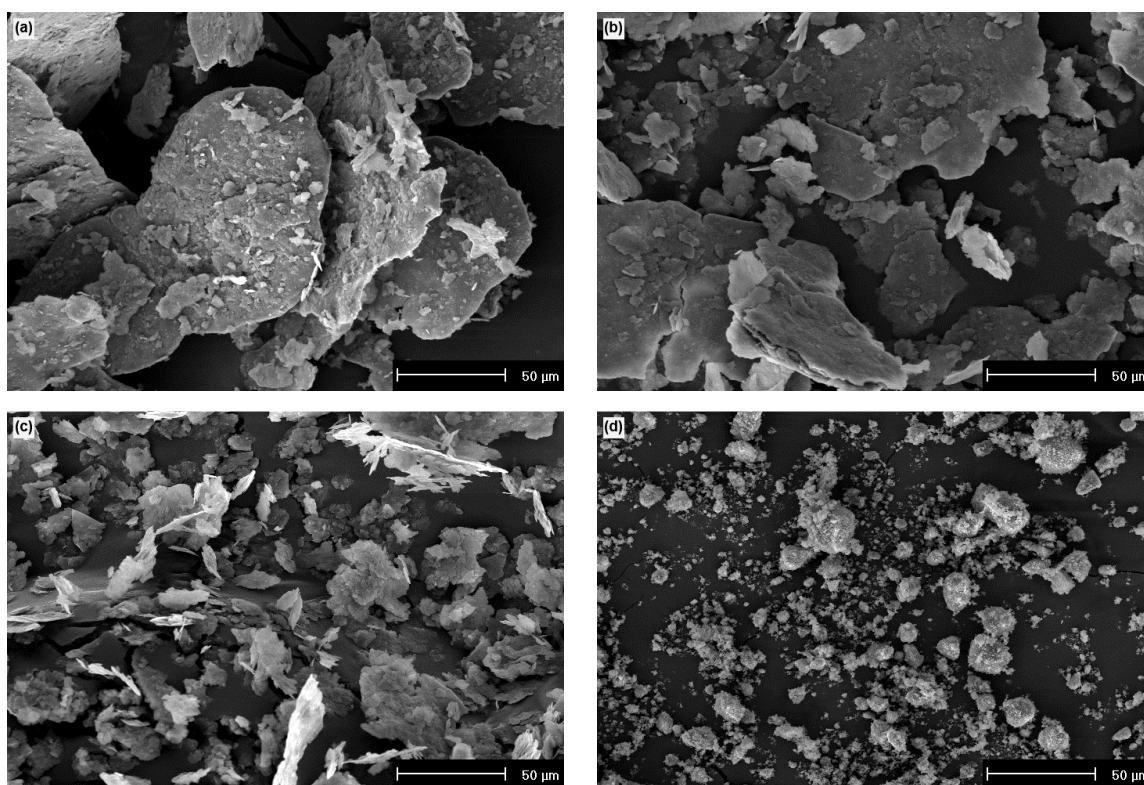


Figura 4.8. Evolución del polvo molido en atmósfera de amoniaco a 300 rpm. Micrografías SEM del polvo molido (a) 1h, (b) 2h, (c) 3h y (d) 5h.

Para el caso de moliendas en vacío y a pesar de haber sido realizadas a 500 rpm, las partículas de polvo sufren una evolución morfológica progresiva y similar a la de

los polvos molidos a 300 rpm en flujo de amoníaco. Así, como puede apreciarse en la Figura 4.10, durante las primeras horas de molienda las partículas se deforman plásticamente adquiriendo una morfología laminar (Figura 4.10a y b). Conforme aumenta el tiempo las partículas pasan a alcanzar una simetría cada vez más equiaxial (Figura 4.10c-e). Comparando la Figura 4.8d y la Figura 4.9d se aprecia como para la misma duración de molienda y a pesar de llevarse a cabo a 300 rpm, la incorporación de un flujo de amoníaco permite reducir considerablemente el tamaño de las partículas respecto al caso de realizarla en vacío y a 500 rpm.

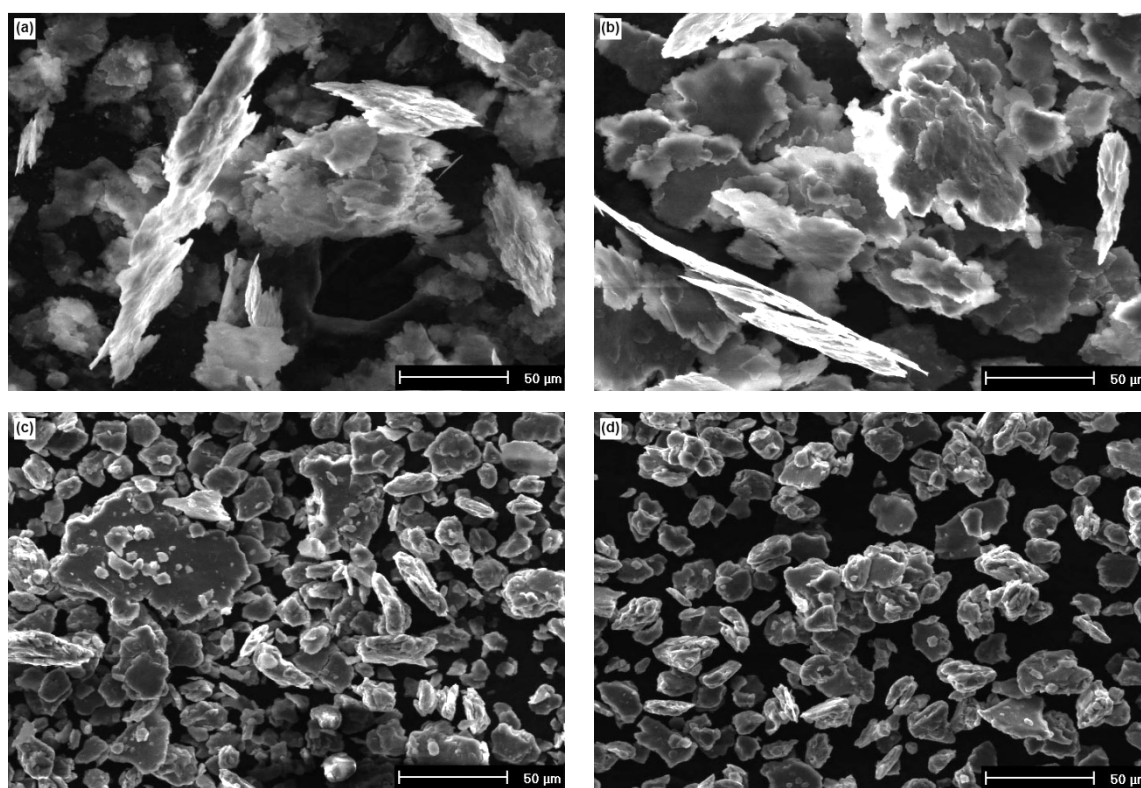


Figura 4.9. Micrografías SEM del polvo molido en vacío a 500 rpm durante (a) 1 h, (b) 2 h, (c) 3 h y (d) 5 h.

Por el contrario, para las muestras obtenidas por molienda a 500 rpm esta evolución es mucho más rápida. Como puede verse en la Figura 4.10, las partículas pasan de tener forma de escamas, tras 1 h de molienda (Figura 4.10a), a adquirir simetría equiaxial al transcurrir únicamente 2 h (Figura 4.10b). Pasado este tiempo, las partículas ven reducido aún más su tamaño, a la vez que su geometría tiende a ser más redondeada (Figura 4.10c y d).

Asimismo, se observa que efectivamente el polvo comienza a aglomerarse considerablemente tras 2 horas de molienda, hecho que explica la previamente mencionada falta de simetría de las curvas granulométricas de los polvos molidos 2 y 3 h (Figura 4.6b).

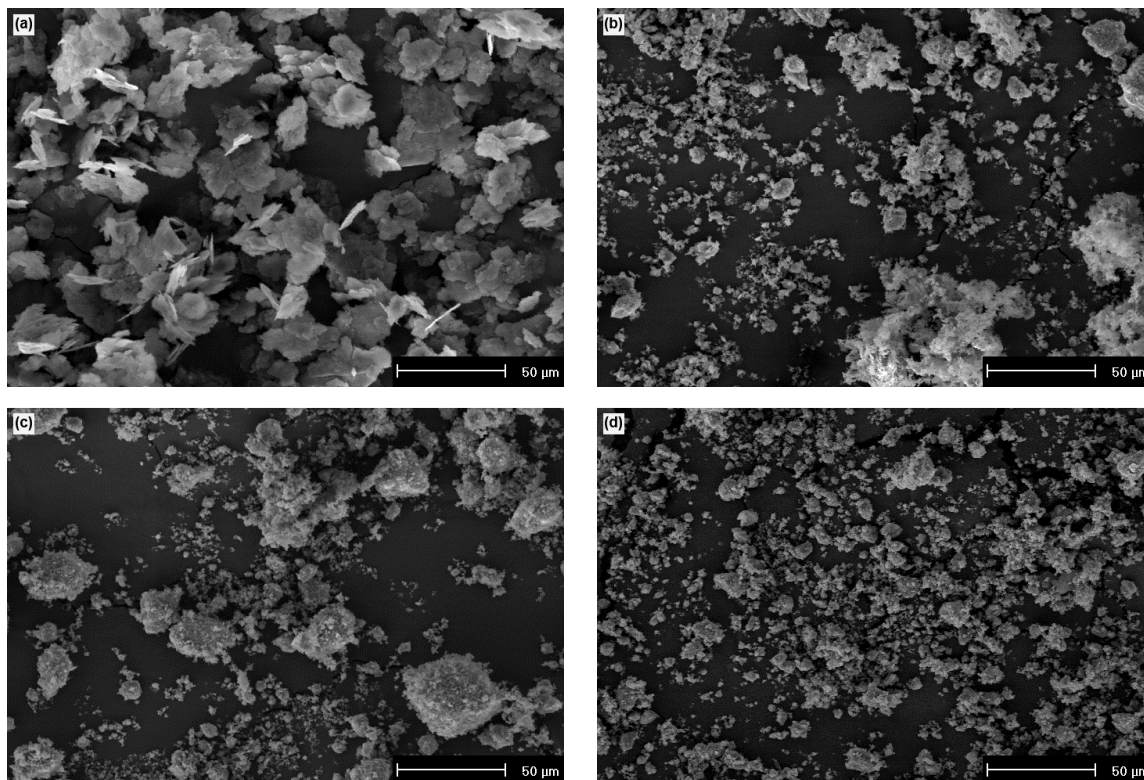


Figura 4.10. Evolución del polvo molido en atmósfera de amoníaco a 500 rpm. Micrografías SEM del polvo molido (a) 1h, (b) 2h, (c) 3h y (d) 5h.

4.4.3 ENSAYOS DE COMPRESIBILIDAD

Debido al pequeño tamaño de las partículas de polvo molidas, no fue posible medir su microdureza. Sin embargo, el ensayo de compresibilidad (medida de la densidad relativa en verde frente a la presión de compactación aplicada) es un método indirecto para determinar la dureza inherente de las partículas de polvo [260]. Esta curva proporciona información acerca del modo en que densifican los polvos, resultando de gran utilidad para determinar, durante el proceso de consolidación del polvo, la presión de compactación adecuada; es decir, la densidad en verde deseada. Las curvas de compresibilidad de los polvos molidos se muestran en la Figura 4.11. Además, con

finés comparativos, se han añadido los resultados para el caso del polvo en estado de recepción (*Al ER*) y del polvo molido en vacío a 500 rpm 5 h (*MA 5V 500*).

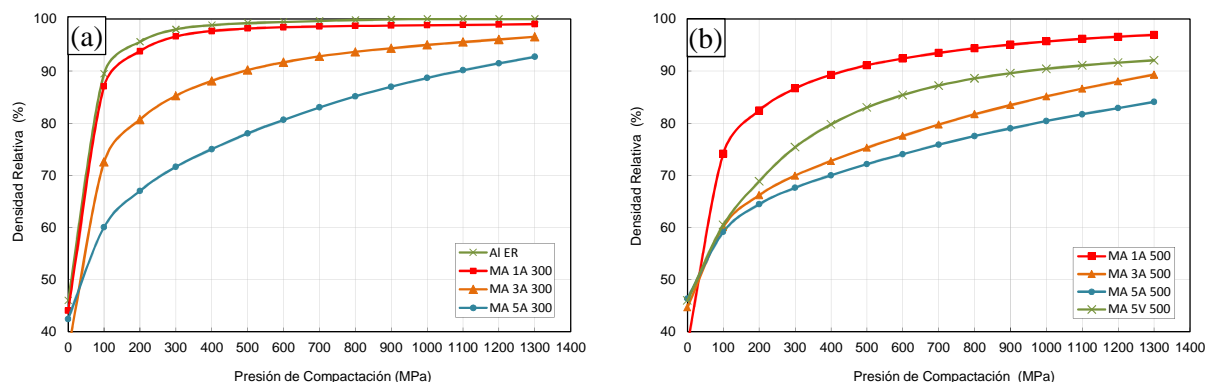


Figura 4.11. Curvas de compresibilidad (a) del *Al ER* y de los polvos molidos en amoníaco a 300 rpm durante 1, 3 y 5 h y (b) de los polvos molidos a 500 rpm en vacío durante 5 h y en amoníaco durante 1,3 y 5 h.

Como se puede apreciar en la Figura 4.11a, el polvo molido en amoníaco a 300 rpm durante 1 h (*MA 1A 300*) alcanza, para una presión de 600 MPa, una densidad relativa cercana al 100%, mientras que la del molido durante 5 h (*MA 5A 300*) es tan sólo ligeramente superior al 80%. Comparando estos resultados con la curva del *Al ER*, cuya densidad relativa a dicha presión es casi del 100%, se pone de manifiesto el rápido efecto endurecedor, por deformación en frío del aleado mecánico, con el tiempo de molienda, incluso empleando velocidades de giro de tan sólo 300 rpm.

Considerando la misma presión de 600 MPa, los polvos molidos a 500 rpm durante 1 y 5 h (*MA 1A 500* y *MA 5A 500*) alcanzan densidades del orden del 92% y del 74%, respectivamente (Figura 4.11b). Tales valores son sensiblemente inferiores respecto a los polvos molidos a 300 rpm, por lo que se deduce que el efecto endurecedor aumenta con la velocidad del rotor o lo que es lo mismo con la energía de molienda. El diferente grado de endurecimiento, como consecuencia de la energía de molienda, queda reflejado en la Figura 4.12a, donde se han representado las curvas de compresibilidad de dos muestras de polvo molidas durante el mismo tiempo, pero a diferente velocidad.

No obstante, el endurecimiento del polvo no se debe exclusivamente a la energía introducida durante el proceso de aleado. Para contrastarlo, basta comparar

(Figura 4.12b) las curvas de compresibilidad del polvo molido en flujo de amoniaco a 500 rpm durante 5 h (*MA 5A 500*) con la del polvo molido con la misma energía y duración, pero sin aporte de amoniaco (*MA 5V 500*). Como se puede apreciar en dicha figura, la densidad relativa es sustancialmente menor cuando el proceso de aleado se ejecuta bajo un flujo de amoniaco en lugar de vacío. Posiblemente, al moler bajo un flujo de amoniaco se produzca, además del endurecimiento por deformación, un endurecimiento por solución sólida como consecuencia de la disociación de dicho gas en nitrógeno e hidrógeno, y su incorporación a la red de aluminio. Para corroborar esto último se procedió a realizar un análisis de los polvos por difracción de rayos X.

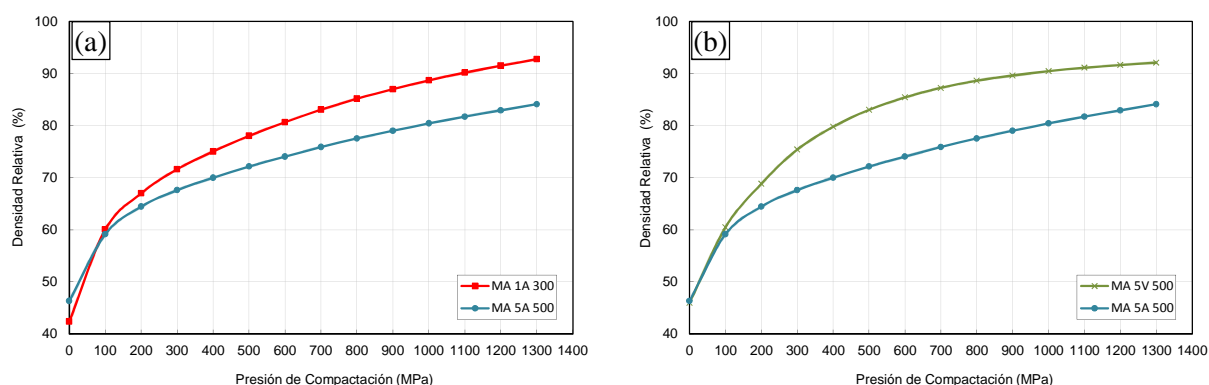


Figura 4.12. Efecto del endurecimiento (a) por deformación en frío como consecuencia de la diferente energía de molienda y (b) por solución sólida debido a la incorporación del nitrógeno, procedente del amoniaco, a la red de aluminio.

4.4.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los polvos molidos en vacío a 500 rpm 5 h antes y después de ser tratados térmicamente fueron analizados por difracción de rayos X (DRX) para determinar las fases formadas durante la molienda y tras someterlos a un tratamiento térmico (HT) en vacío (5 Pa) a 650 °C durante 1h (Figura 4.13). Este tratamiento es el usualmente empleado en nuestro laboratorio para el sinterizado de polvos molidos de base aluminio [261].

En el difractograma del polvo tras ser molido en vacío (*MA 5V 500*), sólo aparecen las reflexiones correspondientes al aluminio. En cambio, en estos mismos

polvos, y tras haber sido tratados térmicamente (*MA 5V 500 HT*), aparecen picos asociados al óxido de aluminio (Al_2O_3) y carburo de aluminio (Al_4C_3). Esta última fase se forma a partir de la cera EBS ($\text{H}_{35}\text{C}_{17}\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{NHCOC}_{17}\text{H}_{35}$) empleada en las moliendas como agente controlador del proceso.

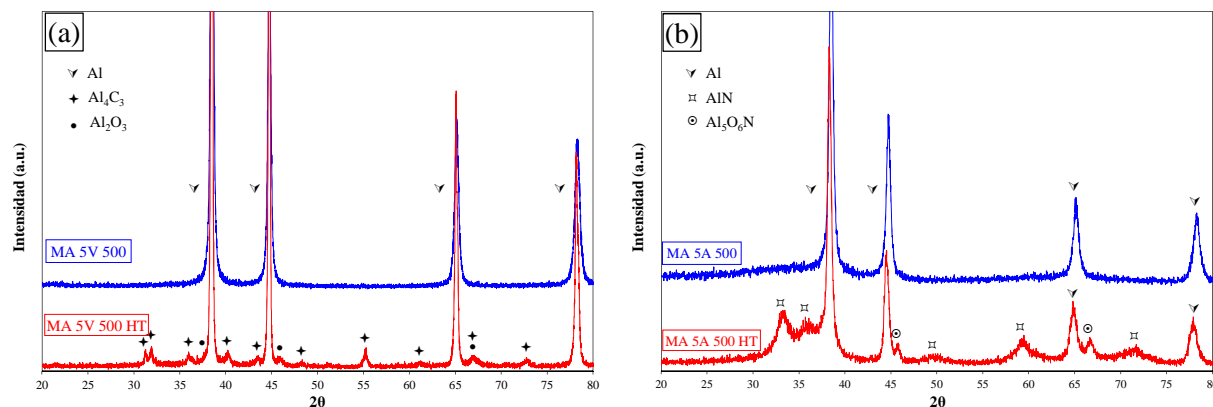


Figura 4.13. Difracción de rayos X de los polvos, tanto tras la molienda como la sinterización, del aluminio molido durante 5 horas (a) en vacío, y (b) en flujo de amoníaco.

Ambos difractogramas fueron ajustados mediante el método de Rietveld y se les aplicaron los métodos de LeBail, Williamson-Hall y Langford. Se ha determinado que el tamaño de cristalito del aluminio tras la molienda es de 38 nm, creciendo hasta los 255 nm tras el tratamiento térmico.

En el caso de los polvos molidos en flujo de amoníaco (*MA 5A 500*), al igual que sucede con los polvos molidos en vacío, la difracción de rayos X sólo detecta la presencia de Al (Figura 4.13b) tras la molienda, siendo su tamaño de cristalito de 16 nm. No obstante, la situación es muy diferente tras el tratamiento térmico de los polvos. El nitrógeno, procedente de la descomposición del amoníaco (NH_3), y en solución sólida tras la molienda, forma nitruro de aluminio (AlN) y oxinitruro de aluminio ($\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$) nanocristalino (12 y 4 nm, respectivamente) durante el calentamiento de los polvos (Figura 4.13b). Asimismo, no se descarta la presencia de oxicarbonitruro de aluminio (Al_3CON), fase cuya identificación resulta complicada en este caso dado que sus picos están muy próximos a algunos de los del AlN . La formación de estas fases permite constatar que durante la molienda de los polvos en flujo de NH_3 se produce la descomposición de este gas, introduciéndose nitrógeno (N)

en el polvo de aluminio. El nitrógeno permanece en solución sólida hasta que el calentamiento del polvo activa la formación de fases estables Al-N (Figura 4.13b). Se pone así de manifiesto la capacidad del proceso de mecanosíntesis propuesto para producir, a temperatura ambiente, la disociación del NH_3 , lo que en condiciones normales no sucede hasta temperaturas del orden de 550 °C. Lógicamente, la cantidad de nitruros y oxinitruros de aluminio formados depende de la duración de la molienda, como se extrae de los resultados de la cuantificación mostrados en la Tabla 4.4 . A la vista de dichos resultados, cabe destacar el hecho de que el método de síntesis empleado permita obtener cantidades notables de segundas fases, principalmente AlN, con tan sólo unas pocas horas de molienda. Asimismo, también resulta llamativo el fuerte incremento que padece el contenido en AlN tras la primera hora de molienda. Así, mientras que para el polvo molido durante 1 h (*MA 1A 500 HT*) el contenido de AlN es de un 8%, después de dos horas más de molienda (*MA 3A 500 HT*) llega a alcanzar un 30%, lo que supone un incremento del 22%. Pero es que si se prolonga el tiempo 2 h más hasta alcanzar las 5 h de molienda (*MA 5A 500 HT*) el incremento producido es del 33%, llegándose a alcanzar un 63% de AlN.

Más interesante si cabe es el efecto que estos dispersoides nanocristalinos tienen sobre el crecimiento de grano del Al. Si en los polvos molidos durante 5 h en vacío el tamaño de cristalito del Al crece hasta los 255 nm tras el tratamiento térmico, en los polvos molidos en las mismas condiciones, pero en presencia de un flujo de NH_3 , este tamaño es de tan sólo 29 nm. La contención del crecimiento de grano es debida exclusivamente al efecto de anclaje que producen los dispersoides nanocristalinos de AlN y $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$, presentes en un 63 y 7% en peso, respectivamente.

Tabla 4.4. Porcentaje en peso de las fases presentes en polvos de aluminio molidos en flujo de amoniaco a 500 rpm durante 1, 3 y 5 horas, y tras ser tratados térmicamente (*MA 1A 500 HT*, *MA 3A 500 HT* y *MA 5A 500 HT*).

Fase	Material (wt.%)		
	<i>MA 1A 500 HT</i>	<i>MA 3A 500 HT</i>	<i>MA 5A 500 HT</i>
Al	87	58	30
AlN	8	30	63
$\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$	5	12	7

A pesar del efecto beneficioso que tienen los dispersoides nanocristalinos presentes en el material en la contención del crecimiento de grano durante el tratamiento térmico, su elevado contenido puede causar problemas durante la consolidación de los polvos. Dada su naturaleza cerámica, su capacidad de deformación plástica durante el prensado es menor que la de las partículas de aluminio, mucho más maleables y de menor dureza a pesar del endurecimiento sufrido durante el proceso de aleado mecánico. Además, durante el sinterizado de los compactos, la presencia tan notable de segundas fases cerámicas pueden empeorar la sinterabilidad de las muestras, dando lugar a una elevada porosidad residual que degradará notablemente las propiedades mecánicas.

4.4.5 CONSOLIDACIÓN DE LOS POLVOS

A partir de las diferentes muestras de polvo, obtenidas por aleado mecánico de polvo de aluminio bajo un flujo continuo de amoníaco, se procedió a compactar los mismos para evaluar su respuesta mecánica.

Aunque las muestras obtenidas a partir de las experiencias llevadas a cabo a una velocidad del rotor de 300 rpm permite alcanzar densidades relativas mayores que para las muestras procesadas a 500 rpm (Figura 4.11), para éstas últimas la evolución morfológica del polvo es más rápida, permitiendo alcanzar un estado estacionario prácticamente tras dos horas de molienda. Este hecho garantiza un tamaño de partícula inferior al del *Al ER* y una morfología equiaxial de las mismas.

4.4.5.1 SERIE DE POLVOS ALEADOS A 300 RPM

En base a lo anterior, únicamente los polvos aleados durante cinco horas (*MA 5A 300*) alcanzaron una morfología equiaxial (Figura 4.8d). Por lo tanto, únicamente se fabricaron probetas con dicha muestra de polvo descartándose el resto. Las diferentes probetas fueron consolidadas a una presión de 1300 MPa que, de acuerdo con la curvas de compresibilidad (Figura 4.11a), proporciona una densidad relativa en verde ligeramente superior al 90%. En cuanto a las probetas cilíndricas fabricadas, éstas presentan un buen aspecto superficial con un valor de dureza en verde de 178HB. Por

el contrario, en las probetas de tracción aparecieron fisuras longitudinales (Figura 4.14). En un intento de eliminar la aparición de fisuras, se redujo la cantidad de polvo empleada de cuatro a dos gramos, lográndose así obtener probetas de apariencia adecuada.



Figura 4.14. Probeta de tracción MA 5A 300 P2 con fisura longitudinal.

4.4.5.2 SERIE DE POLVOS ALEADOS A 500 RPM

En primer lugar, se comenzó prensando los polvos aleados mecánicamente durante una hora (MA 1A 500). A partir de la curva de compresibilidad de dicha muestra, cuya densidad relativa es superior al 90% para presiones por encima de los 500 MPa, se optó por prensarlos a 850 MPa. Tras el prensado y consolidación de dichos polvos el aspecto superficial de las probetas cilíndricas era bueno. Sin embargo, al tratar de obtener medidas de dureza Brinell en verde se pudo constatar que éstas eran excesivamente blandas. Incluso empleando la escala HB2.5, el indentador penetra con facilidad en el material, tal como queda reflejado en la Figura 4.15. En consecuencia, este material fue descartado para el sinterizado y evaluación de las propiedades mecánicas.



Figura 4.15. Defecto en la medida de dureza Brinell en verde del compacto MA 1A 500 P1.

En cuanto a las muestras de polvo MA 3A 500 y MA 5A 500, tuvieron que ser consolidadas a una presión de 1300 MPa con el fin de alcanzar el mayor grado de densificación posible, situado en torno al 80-90% conforme a las curvas de compresibilidad (Figura 4.11). Aunque aparentemente el aspecto superficial de las probetas parece no contener defectos, algunas de ellas se rompieron durante el ensayo de dureza Brinell en verde (Figura 4.16).



Figura 4.16. Probeta cilíndrica rota durante el ensayo de dureza.

4.4.5.3 SINTERIZACIÓN DE LAS PROBETAS

Tras el proceso de consolidación de los polvos se procedió a la sinterización de las probetas *MA 5A 300 P2*, *MA 3A 500 P2* y *MA 5A 500 P2*.

Para el caso de las probetas de tracción *MA 5A 300 P2* elaboradas con 2 g de polvo el acabado superficial tras el prensado no mostraba grietas ni defectos superficiales. Sin embargo, durante el sinterizado las probetas se fracturaron en el interior del horno, presentando el aspecto mostrado en la Figura 4.17.



Figura 4.17. Estado de la probeta de tracción *MA 5A 300 P2 HT* como consecuencia del tratamiento térmico de sinterizado.

Respecto a las probetas *MA 3A 500 P2* y *MA 5A 500 P2*, el sinterizado de las mismas produjo la aparición de grietas y la fractura de algunas probetas cilíndricas (Figura 4.18).



Figura 4.18. Estado de las probetas *MA 3A 500 P2* y *MA 5A 500 P2* tras el sinterizado.

4.4.6 RUTA ALTERNATIVA DE CONSOLIDACIÓN

A fin de mejorar los diferentes resultados conseguidos en la consolidación de los polvos aleados mecánicamente, se han probado dos rutas adicionales diferentes. La primera consiste en un recocido [262] de los polvos molidos previo al prensado de los mismos. La segunda alternativa consiste en la adición de pequeñas cantidades de polvo de cobre a los polvos molidos. La adición de polvo de cobre persigue, por un lado, disminuir la dureza global del polvo, y por otro, generar una fase líquida durante la sinterización. En consecuencia, se prevé alcanzar un mayor grado de densificación en las probetas, lo cual repercutirá positivamente mejorando sus propiedades mecánicas.

Para llevar a cabo este estudio se ha utilizado únicamente la muestra de polvo *MA 5A 500*, ya que al ser ésta la que menor densidad relativa alcanza, constituye la mejor candidata para evaluar cualquier mejora de su capacidad de densificación por ambas vías.

4.4.6.1 RECOCIDO DE DESGASIFICACIÓN

El recocido de desgaseificación consiste en una modificación del ciclo de sinterizado (apartado 3.4.2). Al igual que el tratamiento de sinterizado, se lleva a cabo en vacío de

5 Pa durante todo el proceso de calentamiento. Sin embargo, el ciclo de desgasificado se realiza con una rampa de calentamiento más lenta y permaneciendo dos horas en lugar de una a la máxima temperatura (Tabla 4.5).

Tabla 4.5. Ciclo de desgasificación de las muestras.

Etapas	1	2	3
Gradiente (°C/min)	5	5	1
Temperatura final (°C)	600	645	650
Duración (h)	0	0	2

La finalidad de este tratamiento térmico es disminuir la dureza de los polvos a la vez que se liberan de manera controlada los gases producidos durante el calentamiento. Al realizar este tratamiento sobre las muestras pulverulentas en lugar de probetas consolidadas, los gases son liberados con mayor facilidad sin que ello afecte a la integridad de las muestras.

Tras el desgasificado de la muestra de polvo *MA 5A 500* se realizaron probetas de tracción de 2 g de masa aplicando una presión de 1300 MPa (*MA 5A 500 D P2*). Aunque el aspecto superficial de las probetas tras el prensado era bueno y carente de defectos, éstas se fracturaron durante el tratamiento de sinterizado (Figura 4.19).

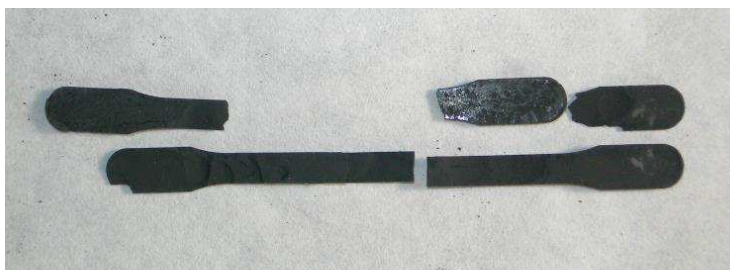


Figura 4.19. Aspecto de la probeta de tracción *MA 5A 500 D P2* tras el sinterizado.

Por lo tanto, se concluye que el recocido de desgasificación de los polvos molidos en flujo de amoníaco no supone ninguna mejora en la capacidad de densificación y en las propiedades mecánicas de los compactos elaborados.

4.4.6.2 ADICIÓN DE COBRE

Una de las ventajas que tiene el empleo de cobre, además del endurecimiento por solución sólida y precipitación de segundas fases, es que, con las condiciones de sinterización empleadas, ésta se producirá en fase líquida. La sinterización en fase líquida mejora notablemente la cohesión interparticular, permitiendo obtener combinaciones muy interesantes de resistencia y alargamiento a tracción.

La pequeña reducción del tamaño de partícula que se consigue con la adición de cobre está ligada al endurecimiento producido por la disolución sobresaturada del cobre en el aluminio, apartado 2.4.3.4. En concreto, se ha comprobado experimentalmente, en estudios realizados en nuestros laboratorios, que alteraciones del porcentaje de cobre, en el intervalo del 0 al 2%, no tienen un importante efecto sobre el tamaño del polvo.

Por otra parte, las aleaciones Al-Cu (serie 2xxx) experimentan una disminución de la resistencia a la corrosión [263], que se acentúa cuanto mayor sea el contenido de cobre. Es por todas estas razones que se ha decidido limitar la adición de cobre al 1.5% en todas las experiencias llevadas a cabo.

Para la evaluación de la adición de polvo de cobre se procedió a agregar un 1.5% de dicho polvo a la muestra *MA 5A 500*. Asimismo, durante la etapa de procesado secundario se fabricaron probetas utilizando dos presiones diferentes, 850 y 1300 MPa, con objeto de evaluar su influencia en la densidad relativa alcanzada. Finalmente, las probetas fueron sinterizadas siguiendo el ciclo habitual empleado en este trabajo (apartado 3.4.2).

A partir de las probetas elaboradas se ha medido la densidad y se han realizado ensayos de dureza tras el prensado y tras el sinterizado de las mismas. Por otro lado, para la evaluación de la resistencia mecánica no fue posible realizar el ensayo de tracción pues dado el elevado contenido de nitruro de aluminio las probetas se rompían al apretar las mordazas. No obstante, a fin de estimar la resistencia mecánica del material se llevó a cabo un ensayo de tracción indirecta. La Tabla 4.6 recoge los valores de densidad y dureza tras el prensado (D_p y HB_p) y tras el sinterizado (D , HB), así como los resultados de resistencia a la tracción indirecta (IDT). A modo de

comparación se han incluido los resultados correspondientes a probetas fabricadas a partir del aluminio de partida (*Al ER*) y de dicho polvo aleado mecánicamente a 500 rpm en vacío durante 5 h (*MA 5V 500*).

Tabla 4.6. Propiedades mecánicas de los compactos prensados y sinterizados de polvo *Al ER* y de los polvos aleados mecánicamente en vacío y bajo un flujo continuo de amoníaco durante 5 h.

Muestras	D _p (%)	D (%)	HB _p (kp/mm ²)	HB (kp/mm ²)	IDT (MPa)
<i>Al ER P1 HT</i>	99	99	27	21	-
<i>MA 5A 500 1.5Cu P1 HT</i>	68	82	108	212	59
<i>MA 5A 500 1.5Cu P2 HT</i>	74	88	157	288	81
<i>MA 5V 500 P1 HT</i>	88	95	87	84	-

Para las muestras fabricadas con polvo de aluminio molido en flujo de amoníaco durante 5 h con un 1.5% de polvo de Cu se alcanza, como es lógico, una mayor densidad cuando se prensa a 1300 MPa (*MA 5A 500 1.5Cu P2*) en lugar de a 850 MPa (*MA 5A 500 1.5Cu P1*). Sin embargo, a pesar del incremento de densidad producido tras el sinterizado, los valores alcanzados resultan del todo insuficientes y están lejos de los obtenidos por las muestras *Al ER P1* y *MA 5V 500 P1*.

Respecto a la respuesta mecánica de las muestras sinterizadas *MA 5A 500 1.5Cu P1 HT* y *MA 5A 500 1.5Cu P2 HT*, al igual que sucedía con la densidad, se observa una mejora tanto de la dureza como de la resistencia mecánica al aumentar la presión aplicada en la consolidación del polvo. En cuanto a la dureza de los compactos en verde (HB_p), se constata de nuevo el mayor grado de endurecimiento, por solución sólida, del polvo conseguido en las moliendas en flujo de amoníaco. Mientras que los compactos de polvo molido en vacío alcanzan un valor de 87 HB (muy superior a los 27 HB de los compactos de polvo sin moler), los de polvo molido en flujo de amoníaco y presados a la misma presión llegan a 108 HB. Además, si la presión de consolidación se aumenta hasta los 1300 MPa, la dureza sube hasta 157 HB. La dureza final de los compactos sigue una tendencia similar, pasándose de 84 HB en el caso de compactos de polvo molido en vacío, a 212 y 288 HB si se trata de compactos de polvos molidos en flujo de amoníaco. Téngase además en cuenta que estos elevados valores de dureza los obtienen pese a su inferior densidad relativa.

El notable incremento de dureza de ambas muestras frente a la alcanzada por las muestras *Al ER P1 HT* y *MA 5V 500 P1 HT*, no se ve acompañada por una notable mejora de su resistencia mecánica. Así, como puede apreciarse en la Tabla 4.6, el valor de resistencia a rotura del *Al ER P1 HT* es tímidamente superado cuando se usa una presión de compactación de 1300 MPa (*MA 5A 500 1.5Cu P2 HT*) el cual está muy lejos de los 261 MPa alcanzados por *MA 5V 500 P1 HT* cuya presión de consolidación fue de tan sólo 850 MPa.

A la vista de los resultados obtenidos para las muestras *Al ER P1 HT* y *MA 5V 500 P1 HT* se pone de manifiesto que, como es más que conocido, el aleado mecánico mejora las propiedades mecánicas del material. Asimismo, la incorporación de segundas fases de naturaleza cerámica como el nitruro de aluminio potencia enormemente su dureza, permitiendo alcanzar valores muy superiores respecto de las conocidas aleaciones de aluminio 2024 T4 y 7075 T6, las cuales presentan unos valores de 120 y 157 HB, respectivamente. Sin embargo, a pesar del notable incremento de dureza conseguido, el elevado porcentaje de AlN fragiliza considerablemente los compactos y además disminuye su capacidad de densificación. De este modo, la significativa presencia de poros que actúan como concentradores de tensión y la abundante presencia de una fase dura y frágil provocan que la resistencia mecánica del material se vea fuertemente mermada a pesar de la dureza conseguida. Por lo tanto, ha de controlarse la cantidad de refuerzo formado en los compactos de polvo molido en flujo de amoniaco, a fin de mejorar la ductilidad y potenciar un buen comportamiento del material a tracción.

4.4.7 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

A partir de los diferentes compactos sinterizados, fabricados con los polvos molidos tanto en vacío como en flujo continuo de amoniaco, se prepararon muestras para su observación en el microscopio electrónico de transmisión.

Para el caso de los compactos finales de polvos molidos en vacío, el tamaño medio de los granos detectados mediante esta técnica es de aproximadamente unos 600nm (Figura 4.20). Además de los granos de aluminio, los cuales poseen una

morfología irregular aunque tendente a la equiaxialidad, en la imagen se pueden apreciar otros granos de menor tamaño y con una morfología abastonada. Dichos granos corresponden al carburo de aluminio (Al_4C_3), detectado previamente mediante difracción de rayos X, y que se forma a partir del carbono de la cera orgánica usada como ACP. Estos granos tienen una longitud aproximada de 160 nm y un ancho de unos 25 nm.

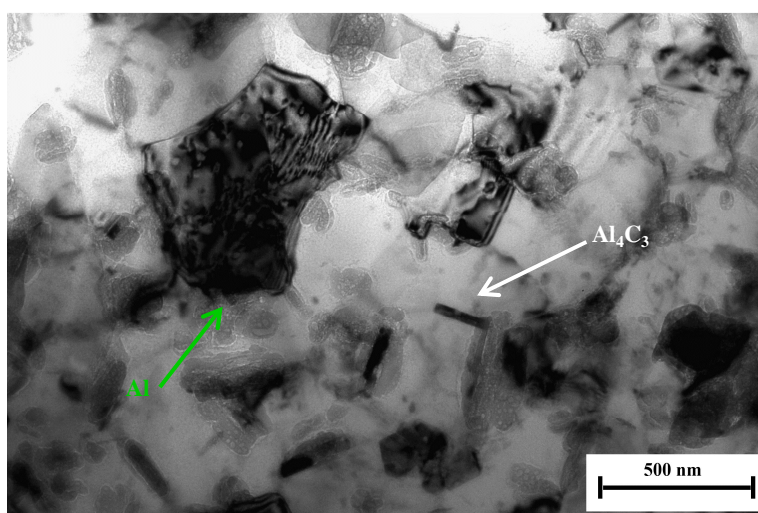


Figura 4.20. Imagen TEM, en campo claro con contraste, mostrando granos de Al y Al_4C_3 en los compactos *MA 5V 500 P1 HT*.

En cuanto a los compactos sinterizados de polvos molidos durante 1 h en flujo de amoníaco (*MA 1A 500 HT*), las imágenes revelan que no se produce un cambio significativo en el tamaño de los granos (Figura 4.21). La incorporación de amoníaco durante el aleado mecánico consigue reducir el tamaño de partícula en tan sólo una hora a tamaños del orden de los obtenidos para los polvos *MA 5V 500* (Figura 4.6b y Figura 4.7). Sin embargo, la cantidad de AlN y $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$ formado, de tan sólo un 8 y un 5% (Tabla 4.4) respectivamente, no es suficiente para restringir el crecimiento de grano producido durante el sinterizado de los compactos.

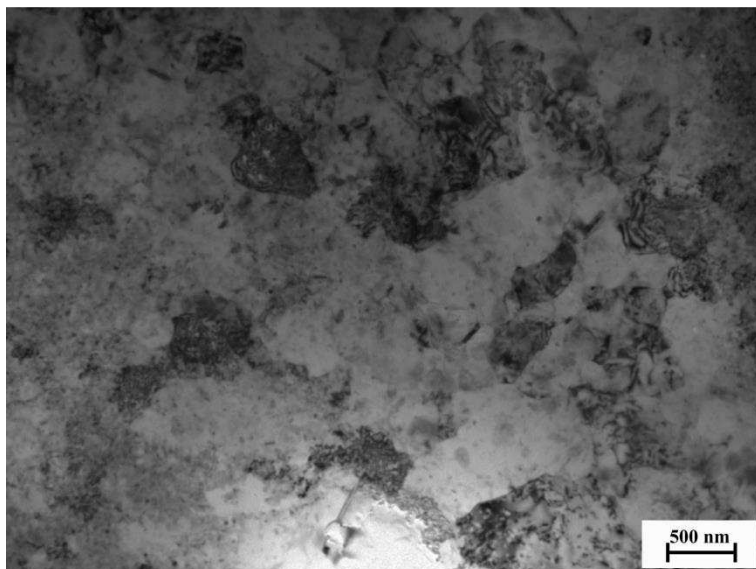


Figura 4.21. Granos de Al de los compactos *MA 1A 500 PI HT*, observados mediante microscopía TEM.

Por el contrario, en la micrografía de la Figura 4.22a, correspondiente a los compactos de polvo aleado mecánicamente durante 3 h en flujo de amoniaco (*MA 3A 500 HT*), sí se advierte una reducción en el tamaño de los granos. Efectivamente, en este caso, el contenido de $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$, presente en un 12%, y principalmente el 30% de AlN (Tabla 4.4) logran frenar el crecimiento de granos manteniéndolo en torno a unos 100 nm.

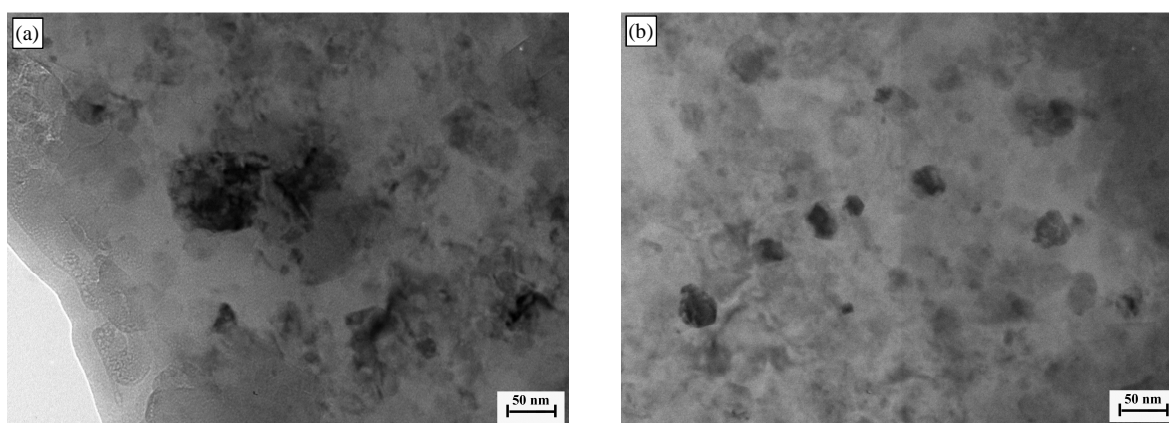


Figura 4.22. Micrografías TEM de la muestra *MA 3A 500 PI HT* mostrando granos de (a) Al y (b) dispersoides.

Por otro lado, en la Figura 4.22b se muestran dispersoides presentes en la matriz del material, los cuales se han formado durante el sinterizado del mismo. Como se

puede apreciar, el tamaño aproximado de dichos refuerzos es ligeramente inferior a 50 nm.

Respecto a las muestras compactadas a partir de los polvos molidos en flujo de amoníaco durante 5 h (*MA 5A 500 P1 HT*), las imágenes capturadas mediante TEM reflejan una mayor e importante reducción de los granos de Al. Así, en la Figura 4.23 se distingue que el tamaño de los granos de aluminio es inferior a los 50 nm. Se corrobora así el efecto de anclaje que realizan los dispersoides de AlN y $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$ formados durante el sinterizado y presentes en este caso en un 63 y un 7%, respectivamente.

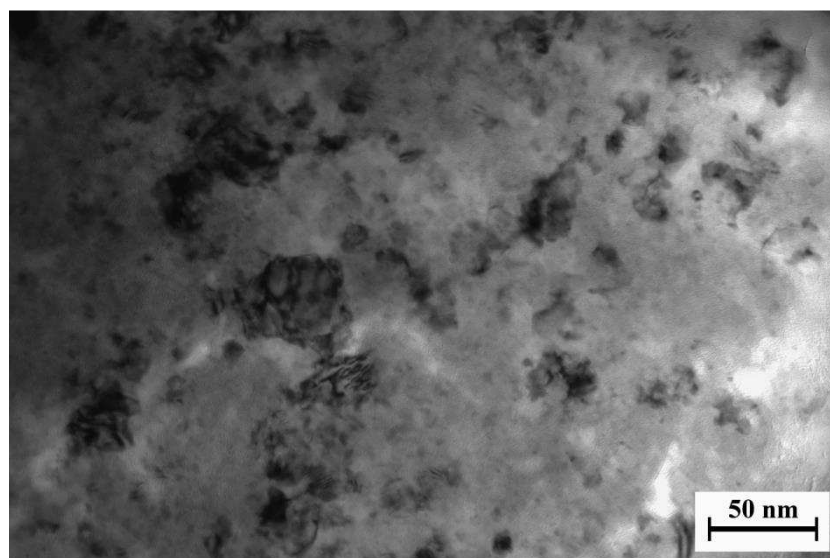


Figura 4.23. Granos de Al de los compactos *MA 5A 500 P1 HT*

4.5 MOLIENDA EN ATMÓSFERA COMBINADA DE VACÍO Y FLUJO DE AMONIACO

Con objeto de controlar la proporción de fases reforzantes formadas, se empleará una atmósfera combinada de vacío y flujo de amoniaco. Las diferentes experiencias se realizarán alternando ambas atmósferas y en distintos tiempos. Asimismo, se estudiará el efecto que tiene el orden de empleo de dichas atmósferas en la cantidad de nitruros obtenidos. Además, en base a los resultados obtenidos hasta el momento, se ha fijado la duración de las experiencias en 5 h y la velocidad del rotor en 500 rpm, con el fin de favorecer una rápida homogenización del polvo y acelerar la evolución morfológica de las partículas y su reducción de tamaño. Para el estudio se realizará una caracterización completa y una comparación de las diferentes muestras.

4.5.1 EFECTO DEL ORDEN DE EMPLEO DE VACÍO Y FLUJO DE AMONIACO

Para estudiar la influencia del orden de vacío y flujo de amoniaco durante la molienda, se realizaron cuatro experiencias. En dos de ellas se comenzó empleando flujo de amoniaco, y pasado un cierto tiempo (1 o 2 horas), se concluyó usando vacío hasta completar un tiempo total de 5 h (*MA 1A+4V 500* y *MA 2A+3V 500*, respectivamente). En las otras dos experiencias se emplearon los mismos tiempos de flujo de amoniaco y vacío, pero comenzando por éste último. Es decir, una de ellas se inició con 4 h de molienda en vacío y finalizó con 1 h de molienda en flujo de amoniaco (*MA 4V+1A 500*) y la otra con 3 h de vacío y 2 h de flujo de amoniaco (*MA 3V+2A 500*).

4.5.1.1 GRANULOMETRÍA

La Figura 4.24 recoge las distribuciones granulométricas del aluminio en estado de recepción (*Al ER*) y de los polvos aleados mecánicamente durante 5 horas bajo atmósfera combinada de vacío seguido de amoniaco y viceversa. Como era de esperar a partir de los parámetros de aleado mecánico escogidos, el tamaño medio de las partículas de polvo es, en todos los casos, inferior respecto del aluminio en estado de recepción (80.5 μm).

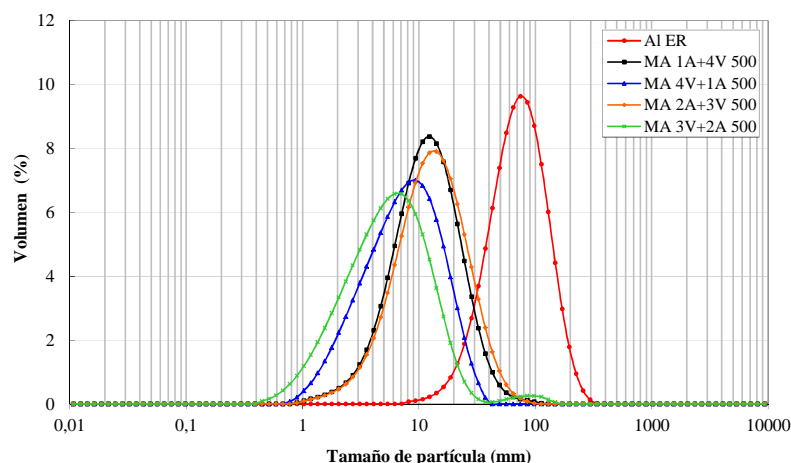


Figura 4.24. Granulometrías del *Al ER* y de los polvos aleados mecánicamente en atmósfera combinada de vacío y flujo de amoníaco, y viceversa.

Para las muestras molidas primero en flujo constante de amoníaco y a continuación en vacío (*MA 1A+4V 500* y *MA 2A+3V 500*), la distribución granulométrica prácticamente no cambia al aumentar el tiempo de molienda en flujo en amoníaco, dando como resultado un valor similar de tamaño medio de partícula (14.13 y 15.54 μm , respectivamente). En las muestras molidas en vacío seguido de flujo de amoníaco (*MA 4V+1A 500* y *MA 3V+2A 500*) el comportamiento es parecido; es decir, tanto las distribuciones granulométricas como los tamaños medios de partícula obtenidos (9.07 y 8.04 μm , respectivamente) son semejantes. Lo que sí revelan estas medidas es que si el proceso de aleado mecánico se inicia en vacío y se continúa bajo un flujo de amoníaco, los tamaños medios de partícula que se alcanzan son menores que para el caso de iniciarlas en flujo de amoníaco.

A la vista de la Figura 4.6b y Figura 4.24, se observa que las distribuciones granulométricas de las muestras de polvo molidas bajo una atmósfera combinada de vacío y flujo de amoníaco son más simétricas y estrechas que la correspondiente a la muestra aleada mecánicamente y durante el mismo tiempo, pero exclusivamente bajo una atmósfera de flujo de amoníaco (*MA 5A 500*). Efectivamente, en la Figura 4.6b se distingue una pérdida de simetría de las distribuciones granulométricas con el tiempo de molienda. Así, tanto para el *Al ER* como para este mismo polvo aleado mecánicamente durante 1 h en un flujo de amoníaco (*MA 1A 500*), las distribuciones

obtenidas son simétricas y estrechas. Sin embargo, al aumentar la duración del proceso (*MA 2A 500*, *MA 3A 500* y *MA 5A 500*) las distribuciones padecen una pérdida de la simetría deformándose y ensanchándose, que no tiene lugar cuando se muele en vacío (Figura 4.7). En consecuencia, se tiene que a partir de las dos horas de duración, la cantidad de gas amoniaco incorporado confiere al polvo un estado cohesivo que favorece su aglomeración. Sin embargo, al usar una atmósfera combinada, el periodo de molienda en vacío reduce el efecto glutinoso del polvo. Este hecho se pone de manifiesto comparando las distribuciones granulométricas de las muestras *MA 2A+3V 500* y *MA 3V+2A 500* (Figura 4.24) con la muestra *MA 2A 500* (Figura 4.6b), todas ellas con el denominador común de haber sido aleadas mecánicamente durante al menos 2 h en un flujo de amoniaco. A la vista de los resultados se aprecia que al incluir un periodo de molienda en vacío se consigue favorecer la disgregación de las partículas de polvo, lo cual conduce a distribuciones granulométricas más simétricas.

4.5.1.2 MORFOLOGÍA

La Figura 4.25 muestra las micrografías SEM de los polvos molidos, incluyendo también, a efectos comparativos, la del polvo de aluminio de partida (Figura 4.25a).

Como puede observarse, todos los polvos molidos tienen una morfología esferoidal, indicativa de que se ha alcanzado un nivel de molienda adecuado. La energía empleada durante el aleado mecánico y el uso de flujo de amoniaco permiten que en únicamente 5 h de molienda, los polvos alcancen el estado estacionario asociado a la situación de equilibrio entre los procesos de fractura y soldadura. Con ellos, los polvos adquieren una morfología esferoidal que es además más adecuada para posteriores procesos de consolidación. La comparación de las imágenes correspondientes a los polvos molidos en la secuencia amoniaco seguido de vacío (Figura 4.25b y d) con los con los polvos molidos en vacío y después en amoniaco (Figura 4.25c y e) permiten constatar que este último tipo de molienda es capaz de alcanzar tamaños de partícula menores.

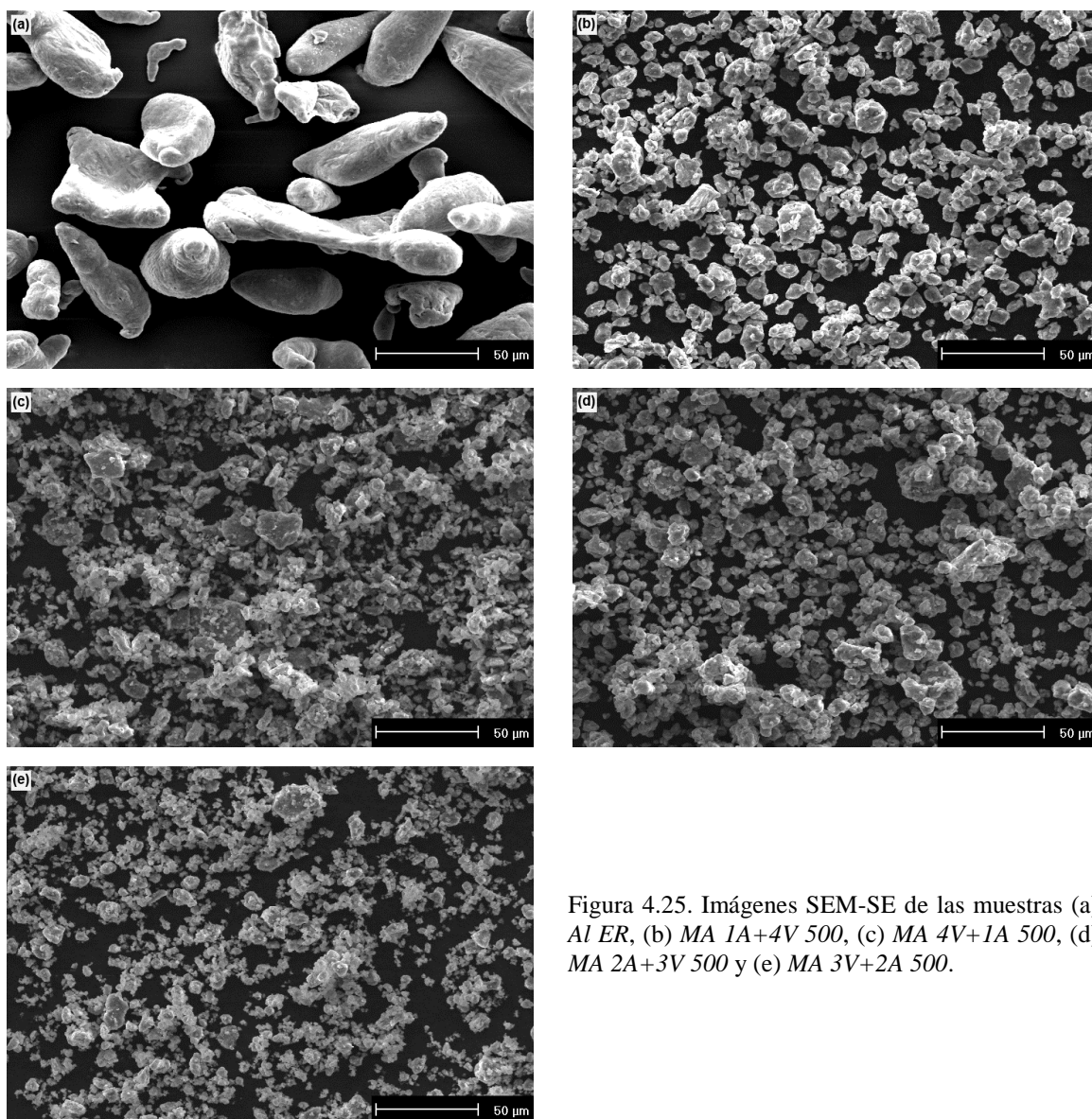


Figura 4.25. Imágenes SEM-SE de las muestras (a) *Al ER*, (b) *MA 1A+4V 500*, (c) *MA 4V+1A 500*, (d) *MA 2A+3V 500* y (e) *MA 3V+2A 500*.

Por otro lado, comparando las micrografías SEM de las muestras de polvo obtenidas bajo una atmósfera combinada (Figura 4.25b-e) y de la muestra *MA 5A 500* (Figura 4.10d) se advierte que, para ésta última, el tamaño alcanzado en las partículas de polvo es ligeramente menor. A partir de este hecho se deduce que, aunque el propio proceso de aleado mecánico conduce a una reducción del tamaño de partícula con el tiempo, dicha reducción se ve potenciada cuanto mayor sea la duración del periodo de aleado bajo un flujo de amoníaco introducido. Esto contribuye a su vez a la anteriormente mencionada (apartado 4.5.1.1) mayor capacidad de aglomeración de la muestra de polvo *MA 5A 500*. Así, en la Figura 4.10d se distingue la presencia de

partículas aglomeradas, en mayor proporción que para el caso de los polvos molidos en una combinación de vacío y flujo de amoniaco (Figura 4.25b-e). No obstante, a la vista de dichas imágenes se deduce que la cantidad de éstas es mayor para las muestras aleadas en la secuencia vacío-flujo de amoniaco (Figura 4.25c y e), que para aquellas aleadas en la secuencia inversa (Figura 4.25b y d). Por lo tanto, aunque la incorporación de un periodo de molienda en vacío favorece la disgregación de las partículas de polvo (apartado 4.5.1.1), éste resulta más efectivo cuando se lleva a cabo en la secuencia flujo de amoniaco-vacío. Esto explica la menor simetría así como el ligero ensanchamiento y achatamiento de las distribuciones granulométricas de las muestras *MA 4V+1A 500* y *MA 3V+2A 500* frente a la de las muestras *MA 1A+4V 500* y *MA 2A+3V 500* (Figura 4.24).

4.5.1.3 ENSAYOS DE COMPRESIBILIDAD

En la Figura 4.26 se han representado las curvas de compresibilidad tanto de los polvos molidos en combinación de vacío y flujo de amoniaco, como del aluminio en estado de recepción (*Al ER*). Como se puede apreciar en dicha figura, y como era de prever, la densidad relativa de los polvos aleados mecánicamente es, en todos los casos, inferior respecto a la del *Al ER*.

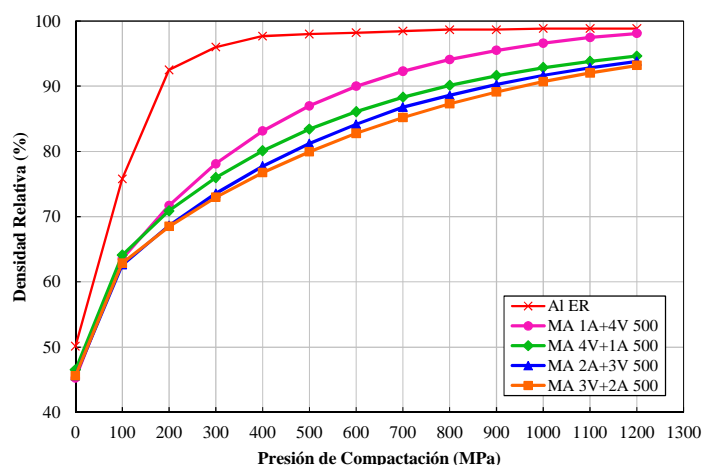


Figura 4.26. Curvas de compresibilidad del *Al ER* y de los polvos aleados mecánicamente en atmósfera combinada de vacío y flujo de amoniaco, y viceversa.

Para los polvos aleados mecánicamente en flujo de amoniaco seguido de vacío (*MA 1A+4V 500* y *MA 2A+3V 500*), los valores de densidad relativa disminuyen al aumentar el tiempo de molienda en flujo de amoniaco, obteniéndose, para una presión de 1000 MPa, densidades cercanas al 97 y 91%, respectivamente. En cuanto a los polvos molidos primero en vacío y a continuación en flujo de amoniaco (*MA 4V+1A 500* y *MA 3V+2A 500*), el comportamiento es análogo, aunque los valores de densidad relativa alcanzados son ligeramente inferiores. Consecuentemente, el endurecimiento por solución sólida de los polvos es mayor cuando se emplea la secuencia vacío-flujo de amoniaco durante las moliendas. En cualquier caso, es conveniente resaltar que para una presión de 1000 MPa todas las muestras alcanzan una densidad relativa superior al 90%.

Asimismo, los valores de densidad relativa alcanzados por el polvo de aluminio a partir de su aleado mecánico bajo atmósfera combinada de vacío y flujo de amoniaco (Figura 4.26) son, con independencia del orden en que sea ejecutada, siempre superiores respecto de los alcanzados por la muestra *MA 5A 500*. De este modo, mientras que para una presión de 1000 MPa la densidad relativa de las muestras obtenidas bajo una atmósfera combinada se sitúa entre el 91 y el 97%, correspondiente a las muestras *MA 3V+2A 500* y *MA 1A+4V 500* respectivamente, para la muestra obtenida exclusivamente bajo un flujo de amoniaco (*MA 5A 500*) es de tan sólo el 80%. La mejora de la capacidad de densificación del polvo constituye uno de los hitos perseguidos, pues sin duda repercutirá positivamente en la calidad de las probetas a fabricar.

4.5.1.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Como se ha visto anteriormente (apartado 4.4.4), en los polvos aleados mecánicamente el carbono, nitrógeno y oxígeno procedentes de la cera usada como ACP, del amoniaco introducido y de la capa de alúmina que cubre inicialmente a las partículas de polvo de aluminio, permanecen en solución sólida tras la molienda. De este modo, al ser analizados por difracción de rayos X (DRX) en el difractograma únicamente aparecen las reflexiones correspondientes al aluminio.

Con el fin de determinar y cuantificar las fases formadas, se realizó un análisis por difracción de rayos X (Figura 4.27) de los polvos molidos tras haber sido tratados térmicamente (HT). Como puede observarse en dicha figura, todas las muestras presentan, además de las reflexiones del aluminio, las correspondientes al nitruro de aluminio (AlN) y oxinitruro de aluminio (Al₅O₆N). No obstante, cuando se muele primero en vacío y después en flujo de amoniaco dichas reflexiones son cualitativamente mayores respecto a las de los polvos molidos primero en flujo de amoniaco.

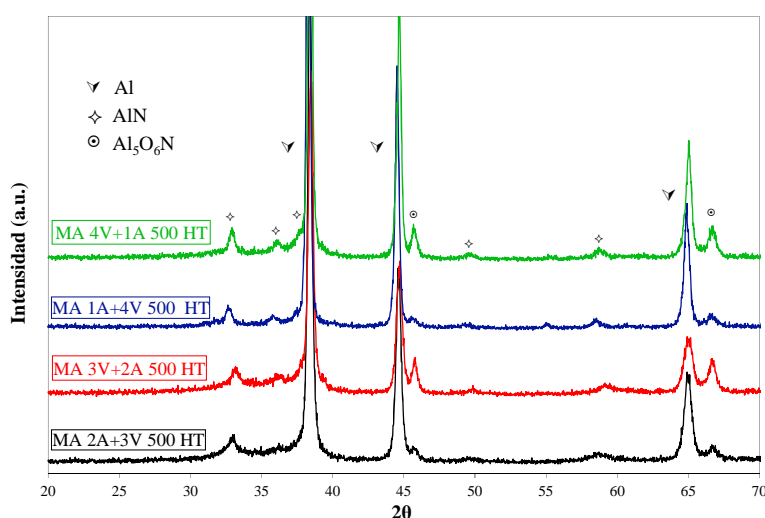


Figura 4.27. Difracción de rayos X de los polvos molidos en combinación de vacío y flujo de amoniaco, tras haber sido tratados térmicamente.

La Tabla 4.7 recoge el porcentaje en peso de las fases formadas durante el tratamiento térmico de las muestras. Los valores se han obtenido mediante el ajuste de los difractogramas por el método Rietveld.

Tabla 4.7. Porcentajes en peso de las fases presentes en las muestras de polvo obtenidas por aleado mecánico de aluminio durante 5 horas, combinando atmósferas de vacío y flujo de amoniaco en diferente orden y tras haber sido tratados térmicamente.

Fase	Material			
	MA 4V+1A 500 HT	MA 1A+4V 500 HT	MA 3V+2A 500 HT	MA 2A+3V 500 HT
Al	65	75	47	57
AlN	27	16	45	37
Al ₅ O ₆ N	8	9	8	6

Los resultados recogidos en la Tabla 4.7 muestran que la cantidad de nitruro de aluminio formado es notablemente mayor cuando se muele en vacío seguido de flujo de amoniaco. Por ejemplo, en experiencias en las que se ha empleado 1 h de flujo de amoniaco, el porcentaje de AlN se incrementa del 16 al 27% sin más que iniciar el proceso de molienda empleando vacío. La razón de este comportamiento debe de estar relacionado con la mayor capacidad para la captación de nitrógeno en las moliendas que finalizan en flujo de NH_3 . Es conocido que durante las primeras horas de molienda de un polvo dúctil como el aluminio, las partículas sufren un proceso intenso de endurecimiento por deformación. Esto deriva en un aumento de la fragilidad del polvo y, como consecuencia, en la reducción de tamaño de partícula; es decir, en el incremento de su superficie específica.

Si la molienda se realiza empleando la secuencia vacío-flujo de NH_3 , cuando llega el periodo de molienda en amoniaco, el polvo presenta una elevada superficie específica con la que reaccionar. Cuantitativamente, la superficie específica del polvo de Al original es de $0.037 \text{ m}^2/\text{g}$ y, por ejemplo, tras 3h de molienda en vacío, aumenta hasta $0.115 \text{ m}^2/\text{g}$, que es la superficie efectiva para reaccionar que se encuentra el amoniaco en las moliendas *MA 3V+2A 500*. Además, no debe olvidarse que en esta situación el polvo ha perdido la capa compacta de Al_2O_3 que lo recubría, presentando superficies frescas de Al ávidas de reaccionar.

En el caso de realizar la molienda según el esquema flujo de NH_3 -vacío, durante parte del periodo de aleado en flujo de NH_3 las partículas están aún recubiertas por las capas naturales de óxidos. Además, en este caso, su superficie específica es menor que cuando comienza el periodo de molienda en NH_3 en las moliendas del tipo vacío-flujo de NH_3 . Comparativamente, como se indicó con anterioridad, en las experiencias *MA 3V+2A 500*, la superficie específica es de $0.115 \text{ m}^2/\text{g}$ cuando se comienza a aportar amoniaco. Por contra, en el caso de iniciar la molienda en este gas (por ejemplo *MA 2A+3V 500*) la superficie específica inicial es, lógicamente, la del polvo *Al ER*. Se ha comprobado que debe transcurrir 1h de molienda en NH_3 para que el polvo alcance un valor de superficie específica similar a la obtenida tras 2 h de molienda en vacío. En estas condiciones, la incorporación de nitrógeno se llevará a cabo de modo menos eficiente.

Además, como cabía esperar, e independientemente de la secuencia de atmósfera empleada, la cantidad de AlN formada aumenta considerablemente con el tiempo de molienda en flujo de amoníaco. Como se extrae de los resultados de la Tabla 4.7, tras el tratamiento térmico del polvo, se forma un 27% de AlN en las moliendas que se realizan durante 4 h en vacío seguido de 1 h en flujo de amoníaco (*MA 4V+1A 500 HT*). Este porcentaje sube al 45% sin más que incrementar a 2 h el tiempo de molienda en flujo de NH_3 (*MA 3V+2A 500 HT*).

4.5.2 EFECTO DEL TIEMPO DE FLUJO EN MOLIENDAS EN VACÍO SEGUIDO DE FLUJO DE AMONÍACO

Tras comprobar que la secuencia vacío-flujo de NH_3 es más adecuada de cara a la formación de una mayor cantidad de nitruros, se ha estudiado el efecto que tiene en el polvo la duración de la etapa de molienda en flujo de amoníaco. Para ello se mantuvo la duración de la molienda en 5 horas, en las que a un periodo inicial de molienda en vacío le siguió una etapa de molienda en flujo de NH_3 de entre 1 y 4 horas de duración.

4.5.2.1 GRANULOMETRÍA

La Figura 4.28 recoge las distribuciones granulométricas de los polvos preparados en las diferentes moliendas realizadas (*MA 4V+1A 500*, *MA 3V+2A 500*, *MA 2V+3A 500* y *MA 1V+4A 500*). Se han incluido también, a efectos comparativos, las distribuciones granulométricas del aluminio en estado de recepción (*Al ER*) y del polvo aleado mecánicamente cinco horas en vacío (*MA 5V 500*).

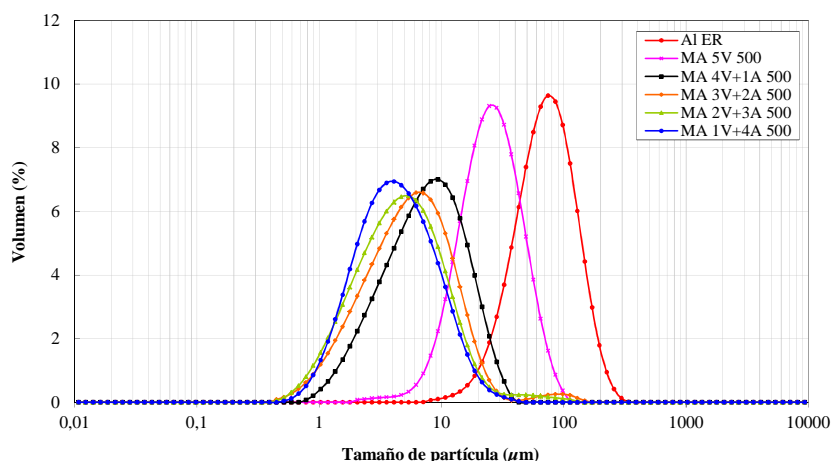


Figura 4.28. Granulometrías del *Al ER*, del polvo molido en vacío 5 h y de los polvos aleados mecánicamente en atmósfera combinada de vacío y flujo continuo de amoníaco.

Como se puede observar en la Figura 4.28, todos los polvos aleados mecánicamente, independientemente de la atmósfera de molienda, presentan un tamaño medio de partícula inferior respecto del *Al ER*. Asimismo, se aprecia un desplazamiento de las distribuciones granulométricas hacia la izquierda conforme se reduce el periodo de aleado mecánico en vacío, lo que se traduce en una disminución del tamaño medio de partícula con el tiempo de molienda en flujo de amoníaco. Así, se produce una reducción del 64% cuando el polvo de aluminio *Al ER* es molido durante cinco horas en vacío (*MA 5V 500*), pasando de las 80.5 μm a las 28.9 μm (Tabla 4.8).

Tabla 4.8. Tamaño medio de partícula y superficie específica del *Al ER*, *MA 5V 500* y de las muestras aleadas mecánicamente en la secuencia vacío-flujo de amoníaco durante 5 h.

Muestra	Tamaño medio de partícula (μm)	Superficie específica (m^2/g)
<i>Al ER</i>	80.5	0.038
<i>MA 5V 500</i>	28.9	0.108
<i>MA 4V+1A 500</i>	9.1	0.420
<i>MA 3V+2A 500</i>	8.0	0.596
<i>MA 2V+3A 500</i>	6.8	0.680
<i>MA 1V+4A 500</i>	5.5	0.684

No obstante, esta reducción se acentúa más con la incorporación de un periodo de molienda bajo un flujo de amoniaco llegándose a alcanzar un tamaño medio de partícula comprendido entre las 5.5 μm de *MA 1V+4A 500* y las 9.1 μm de *MA 4V+1A 500*. Esto supone una reducción de entre el 89 y el 93% respecto del tamaño inicial del aluminio en estado de recepción. Por otra parte, tomando como referencia la molienda en vacío (*MA 5V 500*), se consigue una reducción del 68% si durante la última hora se introduce un flujo de amoniaco (*MA 4V+1A 500*). También se observa que esta reducción no resulta tan efectiva al prolongar la duración del intervalo de molienda en flujo de amoniaco, así tras un periodo de cuatro horas la reducción adicional es tan sólo del 39%. En cualquier caso, la reducción de tamaño experimentada por las partículas de polvo se debe a que conforme aumenta el tiempo en flujo de amoniaco, mayor es la cantidad de amoniaco que se disocia, incorporándose más nitrógeno en forma de solución sólida a la red de aluminio. Como consecuencia de esta disminución de tamaño, la superficie específica de las partículas aumenta, al estar ambos parámetros directamente relacionados. De este modo, la superficie específica aumenta al ser molido en vacío (*MA 5V 500*) el polvo de aluminio, viéndose favorecida cuando se incorpora un periodo de molienda bajo flujo de amoniaco (*MA 4V+1A 500*) y ralentizándose conforme cesa la disminución del tamaño medio de partícula (Tabla 4.8).

4.5.2.2 MORFOLOGÍA

La Figura 4.29 recoge las micrografías SEM de los polvos molidos en vacío (*MA 5V 500*), en atmósfera combinada de vacío y flujo de amoniaco (*MA 4V+1A 500*, *MA 3V+2A 500*, *MA 2V+3A 500* y *MA 1V+4A 500*) y en flujo continuo de amoniaco (*MA 5A 500*).

Las micrografías correspondientes a las muestras molidas 5 h en vacío (Figura 4.29a) y 4 h en vacío seguido de 1 h de flujo de amoniaco (Figura 4.29b) muestran que, tal y como se había determinado a partir del análisis granulométrico de los polvos, introducir tan sólo una hora de amoniaco al proceso hace que el tamaño de partícula disminuya considerablemente respecto del realizado exclusivamente en vacío. De acuerdo a los resultados obtenidos previamente (apartado 4.5.2.1), la disminución del

tamaño de partícula continúa, aunque de un modo más pausado, hasta alcanzar los valores más pequeños correspondientes a los polvos molidos 1 h en vacío seguido de 4 h en flujo de amoníaco (Figura 4.29e) y 5 h en flujo continuo de amoníaco (Figura 4.29f). No obstante, para las muestras con periodos de molienda en flujo de amoníaco superiores a la hora (*MA 3V+2A 500*, *MA 2V+3A 500* y *MA 1V+4A 500*) la reducción de tamaño es tan pequeña que resulta prácticamente inapreciable a partir de las imágenes adquiridas mediante SEM.

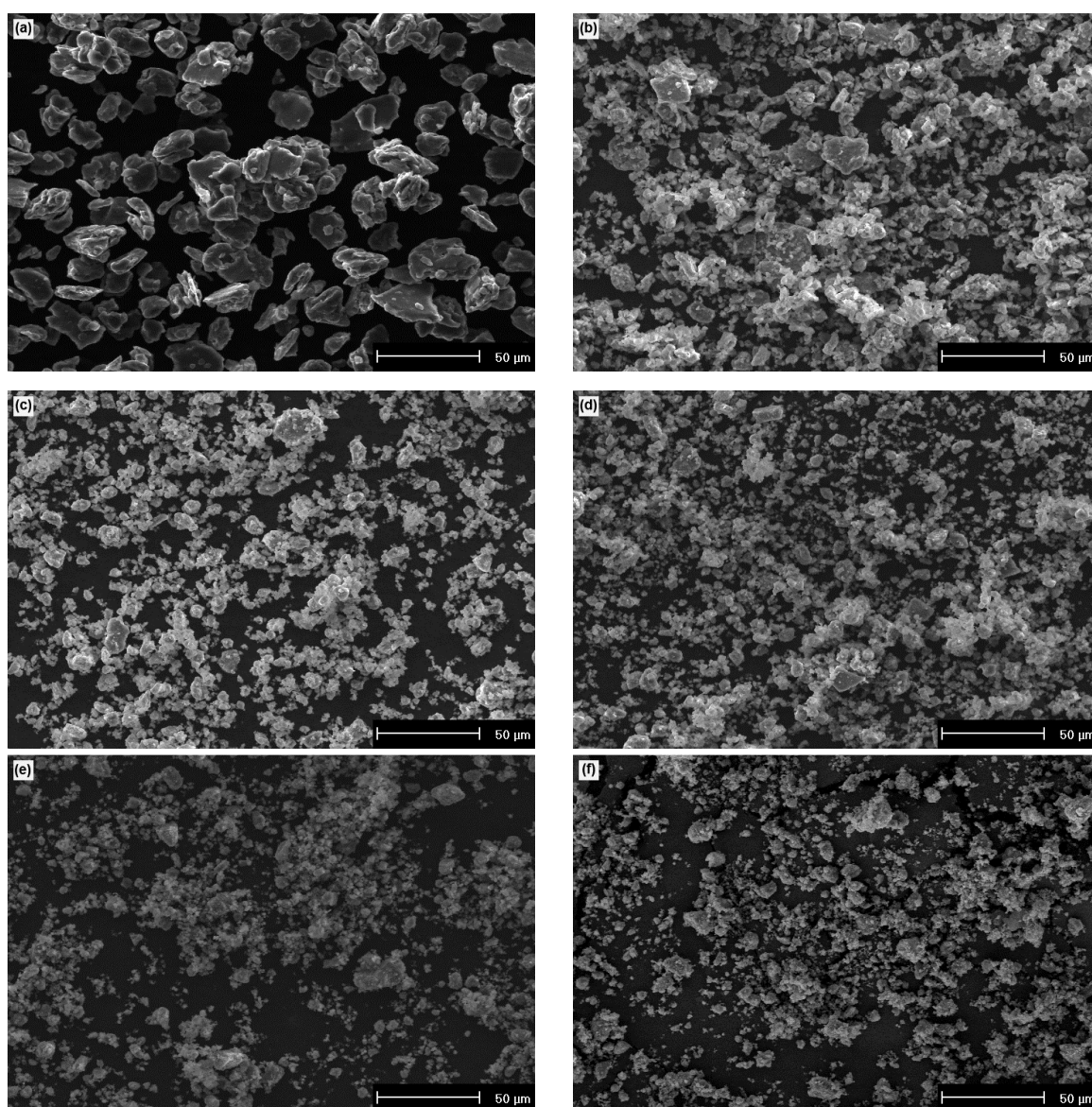


Figura 4.29. Morfología del polvo molido 5 h y a 500 rpm en (a) vacío *MA 5V 500*, en atmósfera combinada de vacío y flujo de amoníaco (b) *MA 4V+1A 500*, (c) *MA 3V+2A 500*, (d) *MA 2V+3A 500*, (e) *MA 1V+4A 500* y exclusivamente en flujo de amoníaco (f) *MA 5A 500*.

Respecto a la morfología de las partículas de polvo de las diferentes muestras, la Figura 4.29 refleja que en todos los casos éstas han alcanzado un estado estacionario con una simetría equiaxial y relativamente esférica, la cual se hace más apreciable a partir de las moliendas realizadas 3 h en vacío seguidas de 2 h en amoniaco (Figura 4.29c).

4.5.2.3 DENSIDAD APARENTE Y DE GOLPEO

A raíz de la baja densidad relativa de los compactos prensados con los polvos molidos en vacío seguido de flujo de amoniaco, se ha realizado un estudio complementario sobre la capacidad de densificación de tales polvos. En principio y atendiendo estrictamente a consideraciones morfológicas, la forma de las partículas revelada por microscopía electrónica de barrido y el tamaño medio de las mismas resuelto a partir del análisis granulométrico de las muestras, no hacían prever el reducido grado de densificación conseguido.

Para este estudio se comenzó midiendo las densidades aparente y de golpeo del polvo de aluminio molido tanto en vacío y flujo continuo de amoniaco (apartado 4.4), como en una atmósfera combinada de vacío seguida de flujo de amoniaco. En la Figura 4.30 se han representado los diferentes valores obtenidos.

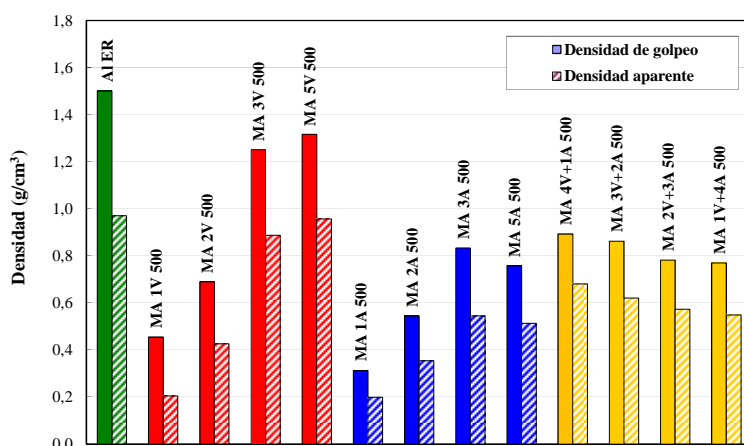


Figura 4.30. Densidad aparente y de golpeo del *Al ER* y de las muestras de polvo obtenidas por aleado mecánico a 500 pm en vacío, flujo continuo de amoniaco y atmósfera combinada de vacío y flujo de amoniaco.

Los resultados reflejan que el aleado mecánico reduce, en general, la capacidad de densificación respecto al polvo de aluminio de partida (*Al ER*). Así se puede observar en dicha figura como los valores de densidad de los polvos aleados son siempre inferiores a los del polvo de aluminio sin moler (*Al ER*). No obstante, cabe destacar que a pesar de que el aleado mecánico, independientemente de la atmósfera en la que se lleve a cabo, conduce a valores de densidad inferiores, éstos mejoran su capacidad de densificación con el tiempo de molienda, suavizándose dicha tendencia en torno a las cinco horas de molienda (series *MA xV 500* y *MA xA 500*). Asimismo, se observa que se alcanzan valores de densidad mayores cuando el aleado mecánico del polvo de aluminio se lleva a cabo exclusivamente en vacío. Estos datos sugieren, por tanto, que la densidad aparente y de golpeo dependen tanto del tiempo de molienda como de la atmósfera en la que es llevada a cabo. Dicha dependencia está relacionada con el cambio que produce la elección de tales parámetros en la morfología y el tamaño de partículas. Efectivamente, un menor tamaño de partícula y principalmente, una morfología equiaxial, alcanzados tras varias horas de molienda, permite a las partículas adaptarse mejor unas a otras, reduciendo el espacio entre ellas. Por el contrario, la morfología laminar lograda en las primeras horas de molienda impiden a las partículas acomodarse mejor y, en consecuencia, quedan más espacios huecos entre ellas, dando lugar a densidades menores. De este modo, las partículas de simetría más redondeada, como el caso de las muestras *MA 5V 500* y *MA 5A 500* (Figura 4.9e y Figura 4.10d, respectivamente) se acomodan mejor que las partículas laminares de las muestras *MA 1V 500* y *MA 1A 500* (Figura 4.9b y Figura 4.10a, respectivamente).

Por otro lado, se tiene que el uso de una atmósfera nitrurante acentúa sustancialmente la carencia de densificación respecto de los polvos molidos en vacío. Así, para un mismo tiempo de molienda la densidad aparente y de golpeo es siempre menor cuando se lleva a cabo bajo un flujo de amoniaco. Este último hecho se constata en la serie de experiencias realizadas en atmósfera combinada de vacío y flujo de amoniaco, pudiéndose comprobar una ligera disminución de los valores de densidad conforme aumenta el tiempo de flujo en amoniaco. Además, como se ha comentado ya anteriormente, el amoniaco incorporado durante el proceso de aleado mecánico

confiere a las partículas de polvo un estado adherente que favorece la formación de aglomerados, pudiendo este hecho repercutir sobre su capacidad de densificación.

4.5.2.4 CURVAS DE COMPRESIBILIDAD

La Figura 4.31 recoge las curvas de compresibilidad de las muestras de polvos aleadas mecánicamente en una atmósfera combinada de vacío seguido de flujo de amoniaco durante cinco horas (*MA 4V+1A 500*, *MA 3V+2A 500*, *MA 2V+3A 500* y *MA 1V+4A 500*). También se ha incluido como referencia las curvas de compresibilidad de los polvos aleados mecánicamente el mismo intervalo de tiempo, pero exclusivamente en vacío y en flujo continuo de amoniaco (*MA 5V 500* y *MA 5A 500*, respectivamente).

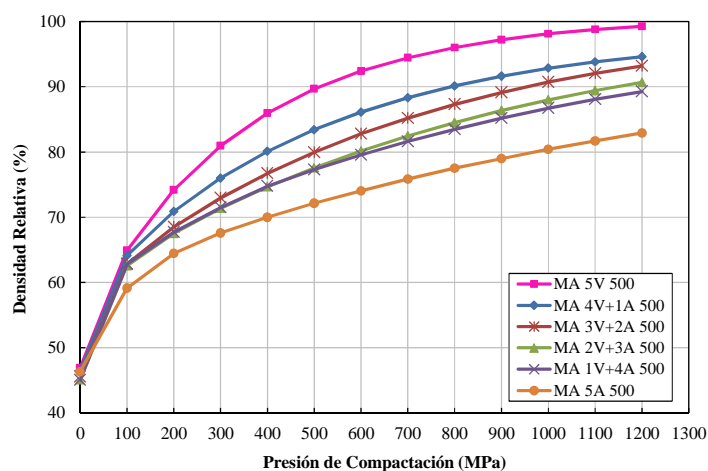


Figura 4.31. Curvas de compresibilidad de los polvos molidos durante 5 h a 500 rpm en vacío, en flujo de amoniaco y en atmósfera combinada de vacío y flujo de amoniaco.

Como se aprecia, para presiones de compactación de hasta 100 MPa, las diferentes muestras presentan un grado de compactación similar, comprendido entre el 60 y 65%. Sin embargo, conforme la presión de compactación aumenta las curvas de las diferentes muestras se van separando, observándose una clara disminución de la densidad relativa de los polvos conforme aumenta el tiempo de molienda en flujo de amoniaco. Así, para una presión de 1000 MPa los polvos molidos en vacío (*MA 5V 500*) tienen una densidad relativa en torno al 98%, mientras que para los molidos en flujo continuo de amoniaco (*MA 5A 500*) es aproximadamente del 80%. Para el caso

de los polvos molidos en atmósfera combinada de vacío seguido de flujo de amoníaco, los valores de densidad relativa alcanzados son intermedios respecto de los molidos exclusivamente en vacío y flujo de amoníaco, disminuyendo conforme se prolonga el periodo de molienda con flujo de amoníaco. Así, en la Figura 4.31 se observa que la densidad relativa alcanzada por los polvos molidos 4 h en vacío seguido de 1 h en flujo de amoníaco (*MA 4V+1A 500*) está próxima al 93%, y disminuye hasta el 87% cuando se invierten las horas de molienda, es decir, 1 h en vacío y 4 h en flujo de amoníaco (*MA 1V+4A 500*).

A pesar del descenso padecido por la densidad relativa conforme se prolonga la etapa de molienda bajo un flujo de amoníaco en las muestras producidas en una atmósfera combinada, éste no resulta tan drástico como cuando se varía la duración del proceso en moliendas exclusivamente realizadas en flujo de amoníaco. Así, en la Figura 4.11b para una presión de 800 MPa la densidad relativa desciende del 94%, alcanzado por la muestra *MA 1A 500*, al 82% con sólo prolongar dos horas la duración del proceso (*MA 3A 500*) y hasta el 77% si se prolonga en cuatro horas (*MA 5A 500*). Por el contrario, de acuerdo con la Figura 4.31 las muestras de polvo aleadas mecánicamente en una atmósfera combinada tienen, para la misma presión de compactación, una densidad relativa que varía entre el 84 y el 90% correspondiente a los polvos *MA 1V+4A 500* y *MA 4V+1A 500*, respectivamente. Este drástico acotamiento del intervalo de variación de la densidad relativa constituye un reflejo de la mejorada homogeneidad granulométrica de las muestras desarrolladas. De este modo, las ligeras variaciones que sufre la densidad entre las diferentes muestras de polvo obtenidas bajo una atmósfera combinada se debe exclusivamente a la diferente cantidad de nitrógeno introducido a la red de aluminio en forma de solución sólida al variar la duración de la etapa bajo flujo de amoníaco.

En definitiva, los bajos valores de densidad aparente y de golpeo junto con el endurecimiento sufrido por las partículas de polvo durante el proceso de aleado conducen a los valores de densidad relativa proporcionados por las curvas de compresibilidad (Figura 4.31). Ya que el endurecimiento por deformación en frío padecido durante el aleado mecánico es el mismo en todas las muestras, dado que la duración ha sido la misma en todas ellas, el endurecimiento por solución sólida resulta

determinante. En consecuencia, la densidad relativa de las muestras disminuye con el endurecimiento por solución sólida, el cual se acentúa más con el tiempo de molienda bajo flujo de amoniaco. De este modo, para la serie de moliendas llevadas a cabo en la secuencia vacío y flujo de amoniaco, todas las muestras excepto la *MA 4V+1A 500* alcanzan, a una presión de 850 MPa, una densidad inferior al 90%. Este hecho en combinación con las segundas fases cerámicas originadas durante el sinterizado, las cuales son siempre más reacias a establecer puentes de unión que las metálicas, impiden lograr un nivel de densidad cercano al 100%.

4.5.2.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los difractogramas de los polvos tras haber sido tratados térmicamente (Figura 4.32) muestran, además de las reflexiones del aluminio, las ya mencionadas reflexiones asociadas al nitruro y oxinitruro de aluminio (AlN y $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$, respectivamente). Como se puede observar en la Figura 4.32, los picos correspondientes a las reflexiones del nitruro de aluminio (AlN) y oxinitruro de aluminio ($\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$) crecen con el tiempo de molienda en flujo de amoniaco, a la vez que los del aluminio disminuyen.

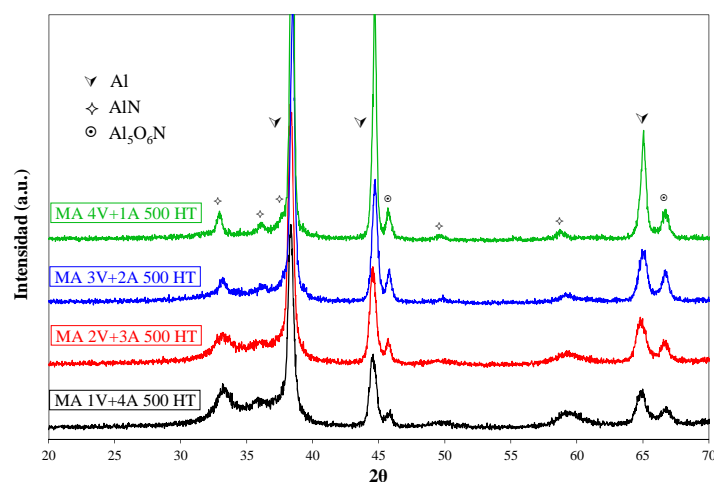


Figura 4.32. Difracción de rayos X de los polvos molidos y tratados térmicamente.

Los valores recogidos en la Tabla 4.9 muestran como la cantidad de aluminio disminuye y la de nitruro de aluminio aumenta con el tiempo de molienda en flujo de amoniaco. Así, para el polvo aleado 4 h en vacío seguido de 1 h en amoniaco (*MA*

4V+1A 500 HT) los porcentajes en peso de Al y AlN son 65 y 27%, respectivamente. Por el contrario, cuando se muele 1 h en vacío y 4 h en flujo de amoniaco (MA 1V+4A 500 HT) dichas cantidades prácticamente se invierten, obteniéndose un 28% de Al y un 66% de AlN.

Tabla 4.9. Porcentajes en peso de las fases presentes en los polvos de aluminio tratados térmicamente, tras ser aleados mecánicamente durante 5 horas, combinando atmósferas de vacío seguido de flujo de amoniaco.

Fase	Material			
	MA 4V+1A 500 HT	MA 3V+2A 500 HT	MA 2V+3A 500 HT	MA 1V+4A 500 HT
Al	65	47	32	28
AlN	27	45	60	66
Al ₅ O ₆ N	8	8	8	6

Asimismo, es importante destacar que la cantidad de AlN formado por hora de molienda disminuye progresivamente con el tiempo en flujo de amoniaco, especialmente durante la cuarta hora bajo dicho gas (Tabla 4.10).

Tabla 4.10. Porcentaje en peso de AlN formado por hora de molienda en flujo de amoniaco

	1 ^a h	2 ^a h	3 ^a h	4 ^a h
% wt de AlN formado por hora	27	18	15	6

Como se comentó en el apartado 4.5.1.4, durante el periodo de molienda en vacío las partículas pierden la película de alúmina que las cubrían inicialmente a la vez que se incrementan su superficie específica con la duración del proceso. En consecuencia, la reactividad entre las partículas y el gas se potencia más cuando el aleado mecánico se lleva a cabo en una atmósfera combinada de vacío seguido de flujo de amoniaco en lugar de exclusivamente en flujo de amoniaco.

Por otro lado, si se comparan los porcentajes en peso de nitruro de aluminio (AlN) correspondientes a las muestras de polvo aleadas en flujo continuo de amoniaco (Tabla 4.4) y en una atmósfera combinada (Tabla 4.9) se distingue que, para una misma duración del flujo de amoniaco introducido, el contenido de dicha fase resulta mayor cuando se aplica en combinación con una atmósfera de vacío. Así, para un flujo

de amoniaco de una hora de duración, la muestra *MA 4V+1A 500* presenta un contenido del 27% de AlN, mientras que para la muestra *MA 1A 500* es tan sólo del 8%, existiendo, por tanto, una diferencia del 19% entre ambas. Más aún, cuando la duración del flujo se prologa hasta las tres horas, la diferencia correspondiente a las muestras *MA 2V+3A 500* y *MA 3A 500* se incrementa hasta el 30%. Es también destacable el hecho de que el contenido de AlN en la muestra *MA 1V+4A 500*, con una hora menos de duración de flujo de amoniaco, sea ligeramente superior al de la muestra *MA 5A 500*. Estos resultados ponen de manifiesto la mayor efectividad en la incorporación de nitrógeno, procedente del amoniaco, a la red de aluminio cuando se emplea una combinación de atmósferas según la secuencia vacío-flujo de amoniaco.

Otra importante ventaja de las experiencias realizadas en una atmósfera combinada es que al tener todas las experiencias una duración idéntica de cinco horas se logra alcanzar un estado estacionario, no existiendo heterogeneidad en la morfológica de las partículas (Figura 4.29) a diferencia de lo que sucede con las muestras aleadas únicamente en flujo de amoniaco (Figura 4.10).

4.5.2.6 PROPIEDADES MECÁNICAS

A partir de los diferentes polvos de aluminio obtenidos por aleado mecánico en atmósfera combinada de vacío y flujo de amónico se han fabricado probetas cilíndricas y de tracción por prensado a 850 MPa y sinterizado a 650 °C durante 1 h, con objeto de evaluar la respuesta mecánica del material.

La Tabla 4.11 recoge los valores de densidad relativa tras el sinterizado (D), dureza tras el prensado y el sinterizado (HB_p y HB , respectivamente), la resistencia a tracción (UTS) y el alargamiento (E) de las diferentes muestras. Como puede observarse, la densidad relativa disminuye con el tiempo de molienda en flujo de amoniaco, llegando alcanzar un valor mínimo de 81% y estando siempre por debajo del 90%.

Tabla 4.11. Propiedades mecánicas de los compactos prensados y sinterizados de polvo *Al ER* y de los polvos aleados mecánicamente bajo una atmósfera combinada de vacío seguida de flujo de amoníaco.

Muestras	D (%)	HB _p (kp/mm ²) ⁽¹⁾	HB (kp/mm ²)	UTS (MPa)	E (%)
<i>Al ER P1 HT</i>	99	27	21	67	9.8
<i>MA 4V+1A 500 P1 HT</i>	90	97	151	219	0.3
<i>MA 3V+2A 500 P1 HT</i>	88	99	181	96	0.5
<i>MA 2V+3A 500 P1 HT</i>	81	103	192	75	0.5
<i>MA 1V+4A 500 P1 HT</i>	81	106	204	-	-
<i>MA 5V 500 P1 HT</i>	95	87	84	261	0.5

El escaso grado de densificación alcanzado queda patente a partir de las imágenes de la Figura 4.33 obtenidas por microscopía óptica. Como se puede apreciar, la cantidad de porosidad en las diferentes muestras resulta más que apreciable. Además, es fácil distinguir como la porosidad aumenta con el tiempo de molienda en flujo de amoníaco, lo que evidentemente se traduce en una disminución de la densidad de los compactos con el contenido de AlN. Así, para la muestra *MA 4V+1A 500 P1 HT* (Figura 4.33a), con un 27% de AlN, la porosidad es del 10%. Al aumentar el contenido de AlN al 45%, correspondiente a la muestra *MA 3V+2A 500 P1 HT* (Figura 4.33b), la porosidad aumenta un 2%. Finalmente, para las muestras *MA 2V+3A 500 P1 HT* y *MA 1V+4A 500 P1 HT*, con contenido de AlN del 60 y 66% respectivamente, la porosidad llega a ser del 19%.

A pesar del escaso grado de densificación de las probetas fabricadas con el polvo aleado mecánicamente en una atmósfera de vacío y flujo de amoníaco respecto a las probetas fabricadas con *Al ER*, cuya densidad es prácticamente del 100% (Tabla 4.11), la dureza y la resistencia a tracción de éstas es en todos los casos superior. Así, la dureza de los compactos tras el prensado de los polvos es considerablemente mayor para los polvos aleados mecánicamente que para el polvo sin moler. Es más, tras el tratamiento térmico, la dureza se incrementa significativamente en las probetas de los polvos aleados mecánicamente, mientras que en las del polvo *Al ER* disminuye debido a la activación de procesos de recristalización y crecimiento de grano. En cuanto a la resistencia a tracción, ésta aumenta considerablemente para los compactos *MA 4V+1A 500 P1 HT* respecto a los compactos *Al ER P1 HT*. No obstante, a partir de las 2 h en

flujo de amoniaco (*MA 3V+2A 500 P1 HT*, *MA 2V+3A 500 P1 HT* y *MA 1V+4A 500 P1 HT*) la resistencia sufre un fuerte descenso.

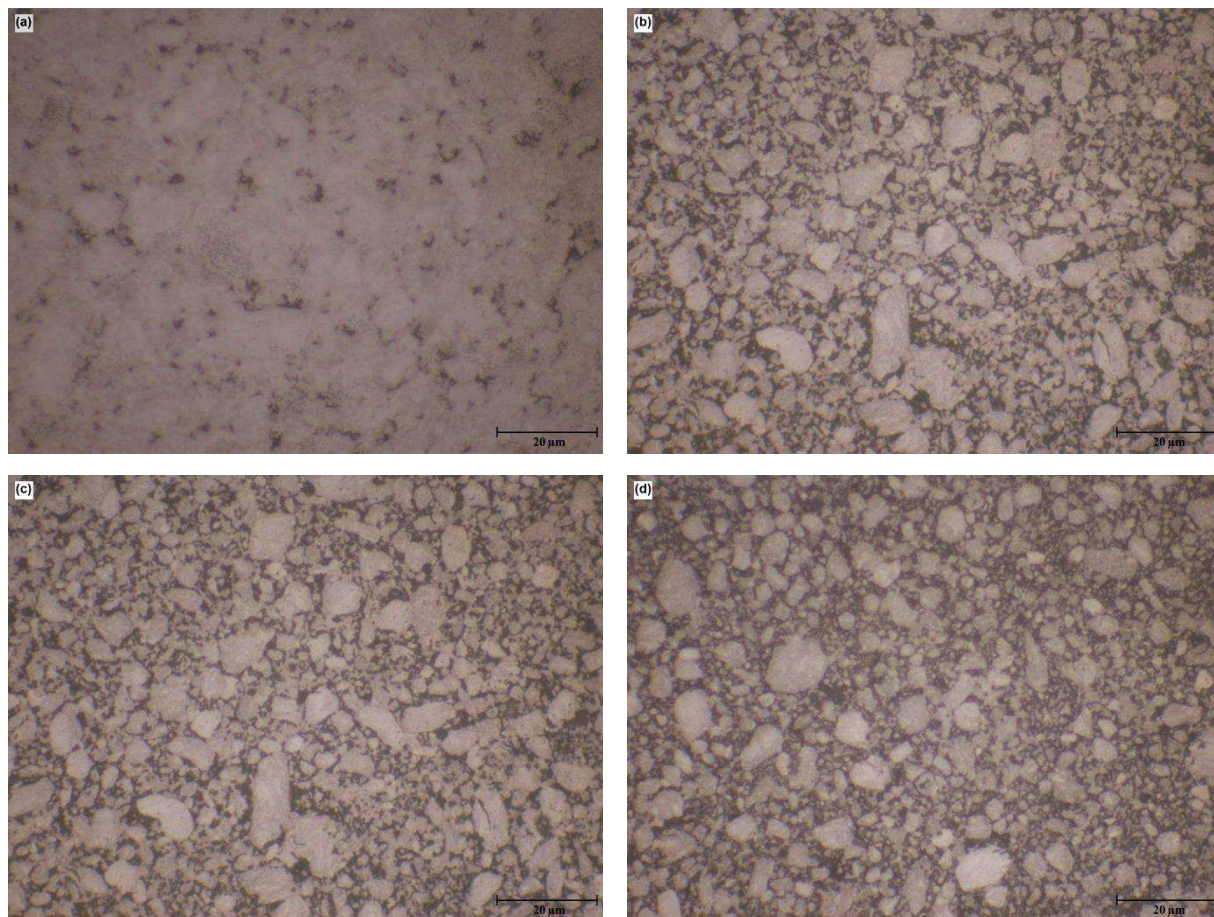


Figura 4.33. Porosidad de los compactos (a) *MA 4V+1A 500 P1 HT*, (b) *MA 3V+2A 500 P1 HT*, (c) *MA 2V+3A 500 P1 HT* y (d) *MA 1V+4A 500 P1 HT*.

Más interesante resulta la comparación de estas propiedades con respecto a las del polvo molido bajo las mismas condiciones, pero exclusivamente en una atmósfera de vacío (*MA 5V 500*). En este caso, la dureza de los compactos tras el prensado es ligeramente inferior respecto al caso de atmósfera combinada. Esto es debido a que durante el aleado mecánico en vacío no se produce endurecimiento por solución sólida, siendo el endurecimiento por deformación en frío el único mecanismo que actúa. En este sentido, tanto los valores de dureza como de densidad y resistencia a tracción alcanzados en los polvos molidos en vacío, están íntimamente relacionado con el endurecimiento del polvo durante el proceso de aleado. Como se ha visto anteriormente, durante dicho proceso el polvo se endurece, por un lado como

consecuencia de los procesos de deformación en frío a que es sometido y, por otro, a la incorporación de nitrógeno a la red del aluminio cuando se muele en flujo de amoniaco. Dado que, en este caso, todas las moliendas tuvieron una duración de 5 h el endurecimiento por deformación será el mismo. Sin embargo, el tiempo en flujo de amoniaco se fue incrementando progresivamente, de modo que el endurecimiento por solución sólida será mayor conforme aumente el tiempo de molienda en flujo bajo dicho gas. Efectivamente, tal y como se puede apreciar en la Tabla 4.11 la menor dureza de los compactos prensados (HB_p) es la correspondiente a los realizados con polvo de aluminio sin moler (*Al ER PI*), a continuación la del polvo molido en vacío (*MA 5V 500 PI*) y posteriormente aumenta progresivamente con el tiempo de molienda bajo flujo de amoniaco.

No obstante, la diferencia en los valores de dureza se acentúa aún más tras el sinterizado. Como revelaron los análisis de los diferentes polvos por DRX (Figura 4.32), tras el sinterizado se forman segundas fases de naturaleza cerámica, Al_5O_6N y principalmente AlN, las cuales proporcionan un endurecimiento adicional. La formación de tales fases es en gran parte responsable del importante incremento de dureza que sufren los compactos tras el sinterizado (HB). Esto último puede verse claramente en la Figura 4.34, donde aparecen representados conjuntamente el contenido de AlN formado y los valores de dureza tras el sinterizado de compactos de polvos aleados mecánicamente en la secuencia vacío-flujo de amoniaco. En la figura en cuestión se puede observar como los valores de dureza aumentan conforme la cantidad de AlN formada se incrementa con el tiempo de molienda bajo flujo de amoniaco. Así, para las probetas obtenidas a partir del polvo molido 4 h en vacío seguido de 1 h en flujo de amoniaco (*MA 4V+1A 500 HT*) el contenido de AlN es del 27%, alcanzando una dureza de 151 HB. Por el contrario, cuando se fabrican con polvo molido 1 h en vacío y 4 h en flujo de amoniaco (*MA 1V+4A 500 HT*) la cantidad de AlN es del 66% lo cual permite alcanzar valores de dureza tan altos como 204 HB. Por el contrario, en los compactos *MA 5V 500 PI HT* al haber sido molidos en vacío, lógicamente, no se forman fases nitruantes lo que reduce sustancialmente su dureza. En cuanto a la ligera disminución de dureza experimentada por estos compactos tras el

sinterizado, al igual que en el *Al ER* se debe al crecimiento de grano experimentado durante dicho tratamiento.

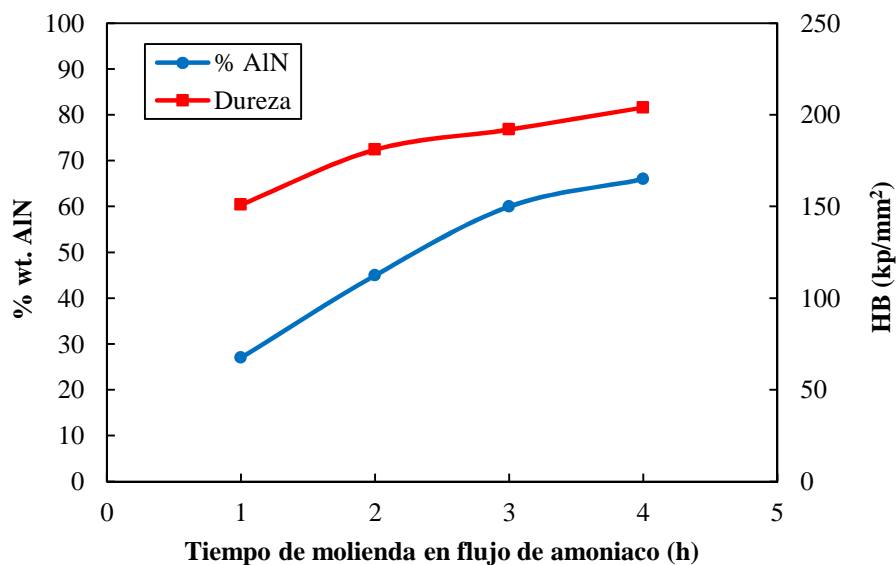


Figura 4.34. Contenido de AlN y dureza en función del tiempo de molienda en flujo de amoníaco para las muestras obtenidas en la secuencia vacío-flujo de amoníaco.

A pesar de la disminución producida en la dureza, los compactos de polvo molido en vacío presentan valores a tracción de 247 MPa. Dada la ausencia de fases nitrurantes, su buen comportamiento a tracción está, sin duda, relacionado con la mayor densidad relativa alcanzada (95%). Por otra parte, la presencia de AlN de naturaleza cerámica en los compactos de atmósfera combinada, en principio debería aumentar la resistencia a tracción. Sin embargo, como consecuencia del exiguo grado de densificación alcanzado tras el sinterizado (Tabla 4.11) y al elevado contenido de AlN (>45%) que fragiliza el material, la resistencia mecánica cae bruscamente. De este modo, al aumentar la duración del periodo en flujo de amoníaco la resistencia pasa de los 219 MPa correspondientes a *MA 4V+1A 500 PI HT* hasta los 96 MPa de *MA 3V+2A 500 PI HT*. En cualquier caso, es sabido que las aleaciones de aluminio nanoestructuradas poseen, en general, una baja ductilidad [264,265].

La Figura 4.35 muestra la superficie de fractura de los compactos fabricados con los polvos molidos en atmósfera combinada de vacío seguido de flujo de amoníaco. En todos los casos la abundante presencia de hoyuelos o *dimples* y la

ausencia de zonas planas y cantos afilados corresponde a una fractura dúctil. Sin embargo, la baja plasticidad de las muestras, reflejada en la Tabla 4.11, puede estar asociada tanto a la baja densidad de los compactos, como al contenido de segundas fases de naturaleza cerámica formadas durante el sinterizado.

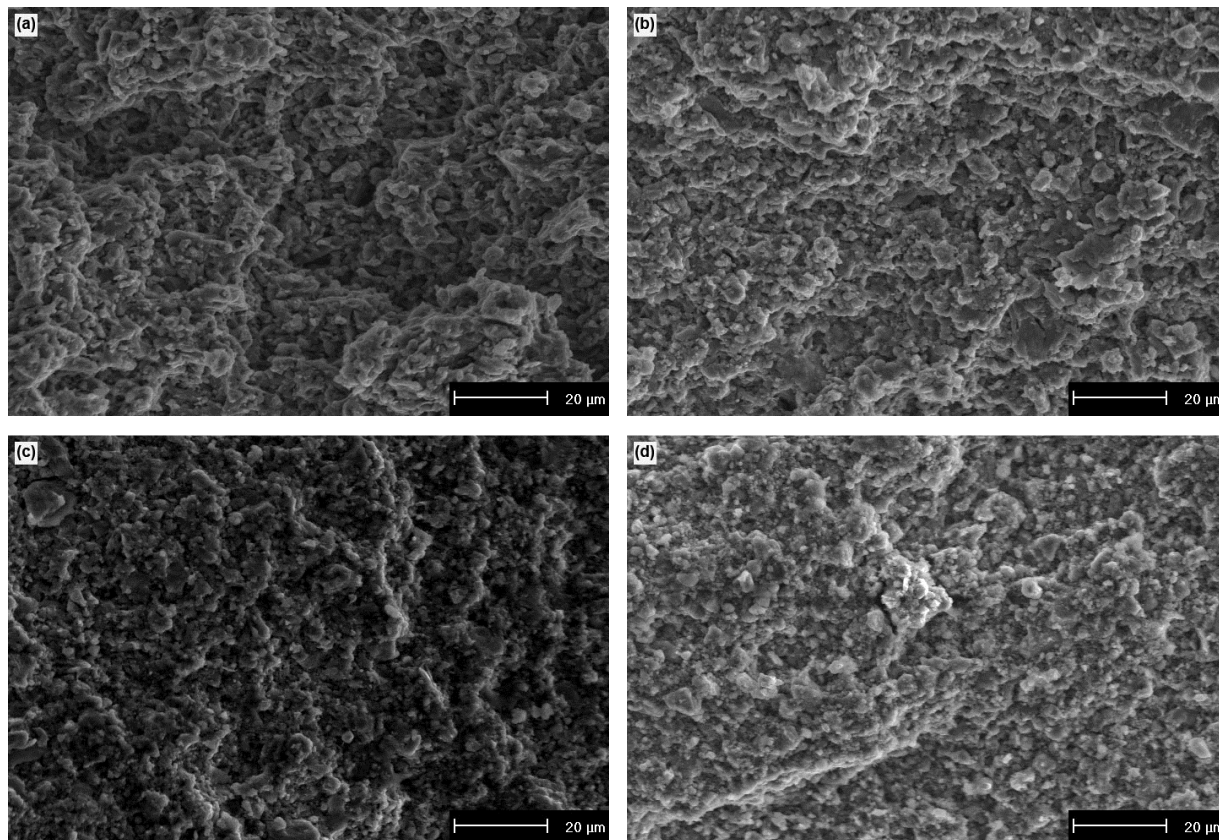


Figura 4.35. Micrografías SEM de (a) *MA 4V+1A 500 P1 HT*, (b) *MA 3V+2A 500 P1 HT*, (c) *MA 2V+3A 500 P1 HT* y (d) *MA 1V+4A 500 P1 HT*.

4.5.2.7 EFECTO DE LA ADICIÓN DE COBRE

El deficiente grado de densificación de los compactos fabricados con los polvos molidos bajo una atmósfera combinada de vacío seguido de flujo de amoniaco y los altos contenidos de segundas fases no han permitido alcanzar el nivel deseado de las propiedades mecánicas. A fin de conseguir un grado de densificación más óptimo se ha optado por agregar una pequeña cantidad de polvo de cobre.

El estudio realizado se ha centrado en la caracterización de probetas cilíndricas fabricadas con los polvos molidos 3 h en vacío y 2 h en flujo de amoniaco (*MA 3V+2A 500*). Aunque como se puede apreciar en los resultados recogidos en la Tabla 4.11, para las muestras hechas con el polvo molido 4 h en vacío y 1 h en flujo de amoniaco (*MA 4V+1A 500*) se obtienen mejores resultados, tanto en densidad como en la respuesta mecánica del material. Por consiguiente, interesa estudiar si la adición de cobre verdaderamente es capaz de mejorar la densidad relativa y las propiedades mecánicas en aquellos compactos que han dado peores resultados. Además, la cantidad de fases nitrurante es mayor en la muestra *MA 3V+2A 500* que en la muestra *MA 4V+1A 500* (Tabla 4.9). En este sentido, también se podría haber optado por las muestras *MA 2V+3A 500* y *MA 1V+4A 500*, las cuales poseen mayor cantidad de nitruros. No obstante, la baja densidad relativa que se alcanza en tales muestras, prácticamente, imposibilita lograr la completa densificación. Es por todo ello que finalmente se ha optado por realizar este estudio a los compactos fabricados a partir del polvo *MA 3V+2A 500*.

A fin de determinar si es más efectiva la adición de cobre previo al proceso de aleado mecánico, o con posterioridad al mismo se fabricaron compactos para ambos casos. Así, para el primer caso, la mezcla conjunta de polvo de aluminio con un 1.5% de cobre fue aleada mecánicamente (*MA 1.5Cu 3V+2A 500*), mientras que en el segundo caso el polvo de cobre fue añadido al aluminio ya aleado mecánicamente (*MA 3V+2A 500 1.5Cu*). Los valores de densidad relativa tras el prensado y sinterizado (D_p y D , respectivamente), y de dureza tras las mismas etapas de procesado (HB_p y HB , respectivamente) de las muestras son mostrados en la Tabla 4.12.

Tabla 4.12. Densidad relativa y dureza tras el prensado y sinterizado de los compactos con adición de un 1.5% de cobre previo al aleado mecánico (*MA 1.5Cu 3V+2A 500*) y con posterioridad al mismo (*MA 3V+2A 500 1.5Cu*).

Muestras	D _p (%) ⁽¹⁾	D (%)	HB _p (kp/mm ²) ⁽²⁾	HB (kp/mm ²)
<i>MA 1.5Cu 3V+2A 500 P HT</i>	84	86	98	172
<i>MA 3V+2A 500 1.5Cu P HT</i>	88	89	111	198

A la vista de los resultados obtenidos se puede decir que la adición de cobre resulta más efectiva cuando se agrega a los polvos tras haber sido aleados mecánicamente. En cualquier caso, el aumento de densidad por adición de cobre es prácticamente inexistente, como se deduce de comparar los valores de la Tabla 4.11 y Tabla 4.12.

Asimismo, en la Figura 4.36 se muestran las imágenes obtenidas por microscopía óptica de las muestras *MA 1.5Cu 3V+2A 500 P HT* y *MA 3V+2A 500 1.5Cu P HT* tras su preparación metalográfica. Como se puede apreciar, la carente reducción de porosidad de las muestras con cobre resulta del todo evidente al comparar la Figura 4.33, correspondiente a la muestra sin cobre, y la Figura 4.36.

La cantidad de porosidad en ambas figuras es considerable, no apreciándose disminución de la misma al añadir cobre (Figura 4.36).

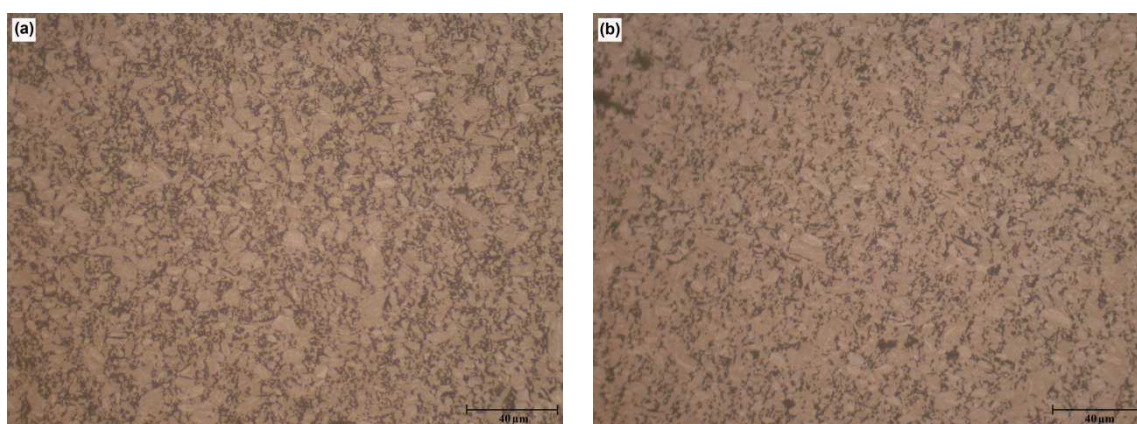


Figura 4.36. Micrografía óptica de las muestras (a) *MA 1.5Cu 3V+2A 500 P HT* y (b) *MA 3V+2A 500 1.5Cu P HT*.

No obstante, en la dureza si se advierte un ligero aumento, como se puede cotejar por comparación de los valores recogidos en la Tabla 4.11 y Tabla 4.12. Como

consecuencia de este ligero aumento de dureza y dado que se alcanzan valores de densidad más altos cuando el cobre es añadido tras el proceso de aleado, se procedió a evaluar la resistencia mecánica. Para ello se realizaron probetas de tracción con el polvo *MA 3V+2A 500 1.5Cu* con objeto de cuantificar y corroborar si efectivamente la adición de cobre mejora la respuesta mecánica del material. Los ensayos realizados dieron una resistencia de 110 MPa, valor superior al alcanzado por la misma muestra sin cobre (Tabla 4.11), aunque muy por debajo de lo deseado.

Por tanto, se concluye que la adición de cobre no produce una mejora sustancial de la sinterabilidad del material, resultando en un grado de densificación de las muestras y unas propiedades mecánicas lejos de los valores buscados.

4.6 ATMÓSFERA COMBINADA DE VACÍO Y FLUJOS CORTOS DE AMONIACO

La eficacia lograda en la formación de nitruros tras periodos de molienda en vacío queda patente a partir de los datos de cuantificación mostrados en la Tabla 4.9. No obstante, los porcentajes alcanzados de nitruro de aluminio continúan siendo elevados. Si bien los valores de dureza alcanzados en los diferentes compactos son bastante notables, la respuesta a tracción resulta deficiente. La Figura 4.37 recoge la evolución de dureza y contenido de AlN, referido al aluminio de partida (*Al ER*), a medida que se introducen periodos en flujo de amoniaco de mayor duración. Como puede observarse, aunque el incremento de dureza experimentado por la muestra molida en vacío (*MA 5V 500 P1 HT*) respecto a *Al ER P1 HT*, es debido al propio proceso de aleado mecánico, el posterior incremento se debe a la formación de AlN. Así, se aprecia claramente como al aumentar el tiempo en flujo de amoniaco la cantidad de AlN formado es mayor, lo que a su vez produce un incremento de la dureza del material.

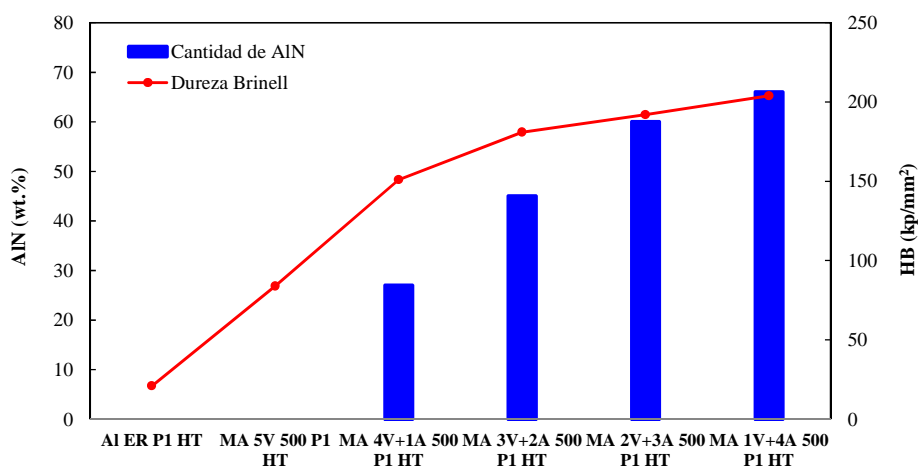


Figura 4.37. Evolución de la dureza y contenido de AlN conforme aumenta el tiempo de molienda en flujo de amoniaco.

En cuanto a la resistencia a tracción, el comportamiento resulta totalmente opuesto al de la dureza, tal y como se muestra en la Figura 4.38. Como se puede observar en este caso, la resistencia a tracción pasa de los 261 MPa, para una muestra

sin AlN (*MA 5V 500 P1 HT*), a ir disminuyendo con el contenido de AlN hasta valores inferiores al *Al ER P1 HT*.

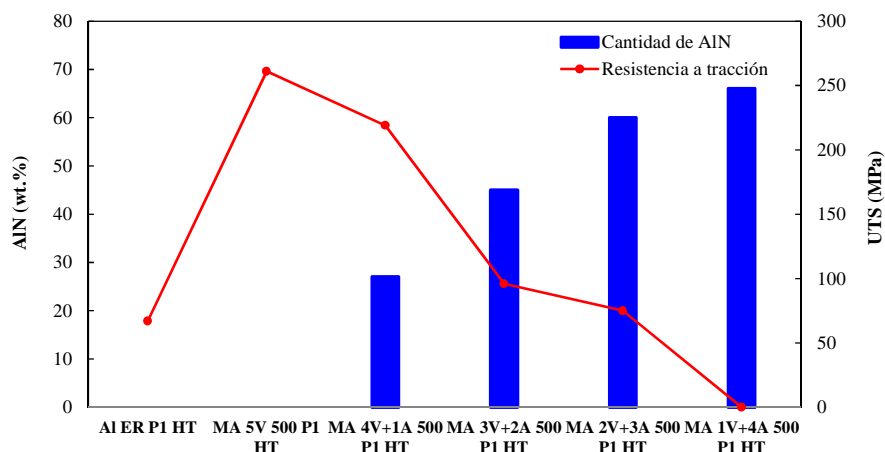


Figura 4.38. Evolución de la resistencia a tracción y contenido de AlN conforme aumenta el tiempo de molienda en flujo de amoníaco.

Asimismo, dado que los intentos de mejora de la densidad relativa de los compactos por adición de cobre no han resultado fructíferos, se persigue reducir tanto la cantidad de segundas fases formadas como el porcentaje de porosidad final de los compactos fabricados. Para este fin, se ha optado por incrementar el tiempo de molienda de 5 a 10 h, lo que en principio permite obtener muestras con una distribución de tamaño de partícula más estrecha. Por otro lado, se han aplicado tiempos cortos de flujo de amoníaco con objeto de afinar el porcentaje en peso de las segundas fases formadas y que su contenido no sea tan alto. La secuencia seguida en este caso ha sido molienda en vacío durante dos horas, aplicación de un flujo de amoníaco de entre 3 y 20 minutos (*MA 2V+0.06A+7.94V* y *MA 2V+0.33A+7.67V 500*, respectivamente) y de nuevo vacío hasta completar un tiempo total de 10 h. La combinación vacío-flujo de amoníaco-vacío empleada viene justificada por el hecho de que, como se ha visto anteriormente, iniciar el proceso en vacío mejora la capacidad de adsorción de nitrógeno una vez se introduce el caudal de amoníaco. Asimismo, el empleo de periodos cortos en flujo de amoníaco permitirá reducir el contenido de segundas fases, lo que se espera ayude a mejorar el comportamiento a tracción. Por

otra parte, la etapa final de molienda en vacío redundará en una mayor homogeneidad microestructural y morfológica de los polvos, lo que se prevé ayude a mejorar la capacidad de densificación de los mismos.

4.6.1 GRANULOMETRÍA

Las distribuciones granulométricas correspondientes a los polvos aleados mecánicamente durante 10 h aplicando flujos cortos de amoniaco según la secuencia vacío-flujo de amoniaco-vacío durante 3, 5, 10, 15 y 20 minutos ($MA\ 2V+0.06A+7.94V\ 500$, $MA\ 2V+0.08A+7.92V\ 500$, $MA\ 2V+0.17A+7.83V\ 500$, $MA\ 2V+0.25A+7.75V\ 500$ y $MA\ 2V+0.33A+7.67V\ 500$, respectivamente) se muestran en la Figura 4.39.

Los resultados mostrados reflejan que todas las muestras tienen un tamaño de partícula inferior al de partida (*Al ER*). Por otro lado, la comparación de la Figura 4.28, para los polvos molidos durante 5 h en vacío seguido de flujo de amoniaco, y la Figura 4.39, permite constatar que efectivamente en este último caso se obtienen muestras de polvo más homogéneas. Así, mientras las distribuciones de la Figura 4.28 son anchas y bajas, las de la Figura 4.39 resultan más estrechas, más altas y más simétricas, lo cual refleja una mayor homogeneidad de la distribución de tamaños de las partículas de polvo.

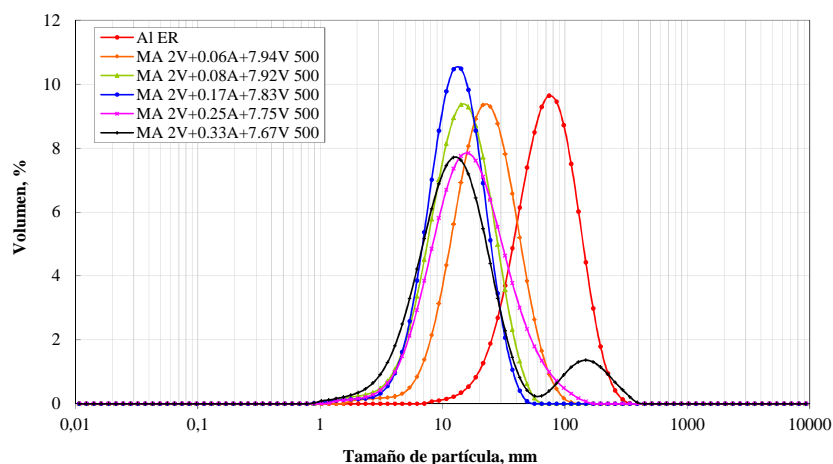


Figura 4.39. Granulometrías del Al ER y de los polvos aleados mecánicamente bajo flujos cortos de amoniaco en la secuencia vacío-flujo de amoniaco-vacío.

Asimismo, como se puede apreciar con facilidad en la Figura 4.39, las distribuciones granulométricas correspondientes a los diferentes polvos se sitúan dentro de un estrecho intervalo de tamaños de partícula, lo que se traduce en un grado de homogeneidad similar en todas las muestras. De este modo, los resultados extraídos de las distribuciones granulométricas, recogidos en la Tabla 4.13, muestran que el tamaño medio de partícula se sitúa entre las 14 y 30 μm . Como puede verse en dicha tabla, el tamaño medio de las partículas disminuye al ir aumentando la duración del intervalo de molienda en flujo de amoníaco, lo que a su vez lleva asociado un incremento de la superficie específica. Sin embargo, para los periodos de 15 y 20 minutos el tamaño medio de partícula vuelve a aumentar. Este incremento está ligado a la pérdida de simetría que padece la distribución granulométrica de la muestra *MA 2V+0.17A+7.83V 500* y a la aparición de un pico para tamaños mayores en la muestra *MA 2V+0.33A+7.67V 500* (Figura 4.39). Ambos efectos se deben a la aglomeración del polvo durante el ensayo granulométrico dado el reducido tamaño de las partículas, como ya se comentó en el apartado 4.4.1.

Tabla 4.13. Tamaño medio de partícula y superficie específica de las muestras de polvo aleadas mecánicamente bajo flujos cortos de amoníaco en la secuencia vacío-flujo de amoníaco-vacío.

Muestras	Tiempo flujo NH_3 (min)	Tamaño medio de partícula (μm)	Superficie específica (m^2/g)
<i>MA 2V+0.06A+7.95V 500</i>	3	25.4	0.124
<i>MA 2V+0.08A+7.92V 500</i>	5	16.0	0.198
<i>MA 2V+0.17A+7.83V 500</i>	10	14.3	0.205
<i>MA 2V+0.25A+7.75V 500</i>	15	21.4	0.173
<i>MA 2V+0.33A+7.67V 500</i>	20	29.8	0.215

Comparando ahora los valores de la Tabla 4.8 y la Tabla 4.13, se distingue como a pesar de emplear tiempos de molienda más cortos al aplicar la secuencia vacío-flujo de amoníaco, se consiguen tamaños medios menores ($<10 \mu\text{m}$) frente al caso de aplicar la secuencia vacío-flujo de amoníaco-vacío ($>14 \mu\text{m}$). Este hecho está íntimamente relacionado con el mayor endurecimiento por solución sólida asociado a intervalos de molienda bajo flujo de amoníaco mayores. El menor endurecimiento por solución sólida de las muestras aleadas mecánicamente en la secuencia vacío-flujo de

amoniaco-vacío y la mayor homogeneidad de tamaño de las partículas se prevé repercutirá positivamente en la capacidad de densificación de los diferentes polvos.

4.6.2 MORFOLOGÍA

A diferencia de los casos estudiados anteriormente, la duración del flujo de amoniaco introducido durante el proceso de aleado ha sido de corta duración y con una diferencia de tiempo entre las distintas experiencias inferior a 5 minutos. En consecuencia, el caudal de amoniaco intercalado a lo largo del proceso no constituye, en este caso, un factor determinante en el tamaño de partícula ni en la evolución morfológica de las partículas.

Respecto al tamaño de las partículas, los resultados granulométricos (del apartado anterior) ya han confirmado que efectivamente la variación del tamaño medio de la partícula entre las distintas muestras es inferior a unas 15 μm (Tabla 4.13). De este modo, en la Figura 4.40 apenas se distingue cambio en el tamaño de las partículas cuando se aplica el flujo de amoniaco durante 10 o 20 minutos ($MA\ 2V+0.08A+7.92V\ 500$ y $MA\ 2V+0.33A+7.67V\ 500$, respectivamente). En cuanto a la morfología de las partículas, a la vista de las micrografías de la Figura 4.40 el cambio morfológico entre ambas muestras resulta del todo inexistente, presentando, en todos los casos, las partículas una geometría esferoidal.

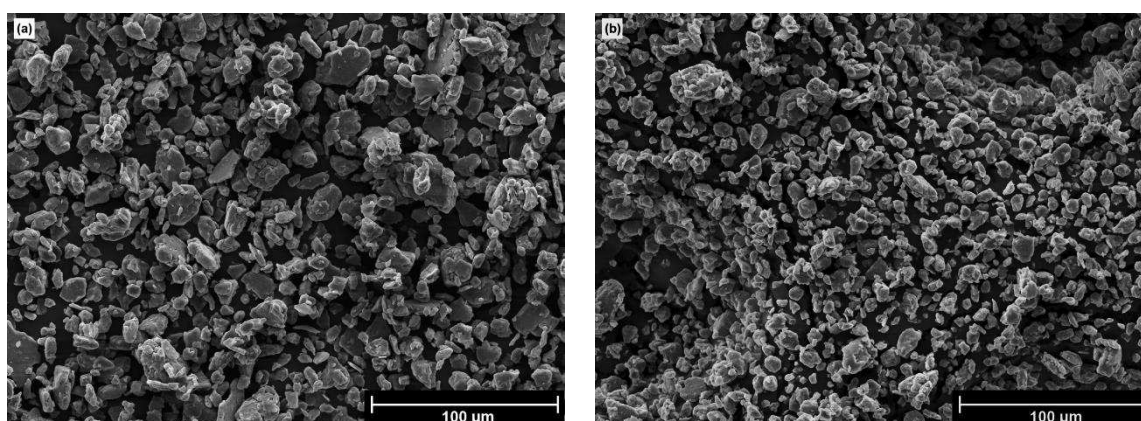


Figura 4.40. Morfología de los polvos aleados mecánicamente durante 10 h aplicando flujos cortos de amoniaco durante (a) 5 minutos y (b) 20 minutos intercalados entre secuencias de vacío.

4.6.3 CURVAS DE COMPRESIBILIDAD

Los resultados de las curvas de compresibilidad correspondiente a los polvos aleados mecánicamente en la secuencia vacío-flujo de amonaco-vacío aparecen representados en la Figura 4.41. Dada la pequeña variación de los valores de densidad relativa alcanzados por los diferentes polvos se ha optado por representar la banda dentro de la cual se encuentran todos ellos. Así, se muestra en rojo el límite superior (polvo molido durante 3 minutos en flujo de NH_3) y en azul el límite inferior (polvo molido durante 20 minutos en dicho gas). Es importante destacar que para presiones entre 800 y 900 MPa el límite inferior de densidad relativa logra superar el 90%. Este hecho constituye un destacado logro, pues al ser 850 MPa la principal presión de compactación empleada, prácticamente se garantiza que la densidad relativa alcanzada por los compactos tras el prensado sea, como mínimo, del 90%.

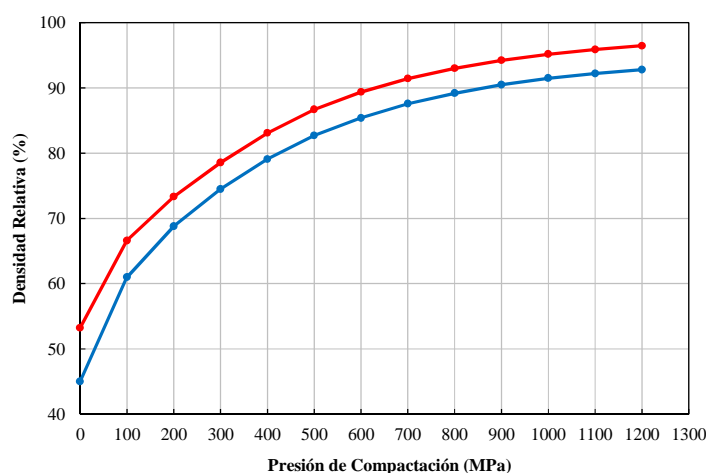


Figura 4.41. Intervalo de densidad relativa alcanzado por los polvos molidos bajo flujos cortos de amonaco de entre 3 (curva roja) y 20 (curva azul) minutos según la secuencia vacío-flujo amonaco-vacío.

El pequeño intervalo de variación de la densidad relativa alcanzada se debe a las estrechas distribuciones de tamaño de partícula y a la análoga morfología de las mismas, además del similar endurecimiento por solución sólida derivado del uso de periodos también similares de molienda en flujo de amonaco, correspondientes a las distintas muestras de polvo. Por otro lado, comparando la Figura 4.31 y la Figura 4.41

se advierte que el grado de densificación alcanzado es mayor para las muestras de polvo aleadas mecánicamente en la secuencia vacío-flujo de amoníaco-vacío frente a las molidas según la secuencia vacío-flujo de amoníaco. Así, mientras que para presiones por encima de los 800 MPa la densidad de las muestras molidas en vacío seguido de amoníaco superan con dificultad el 90% (Figura 4.31), para el caso de las moliendas de 10 h en vacío intercalando un flujo de amoníaco de corta duración, prácticamente todas las muestras rebasan dicho límite (Figura 4.41). Por lo tanto, el mayor grado de homogeneidad alcanzado en las diferentes muestras y principalmente, el menor endurecimiento por solución sólida de los polvos, como consecuencia de emplear flujos de amoníaco cortos, han permitido mejorar la capacidad de densificación de todas muestras.

4.6.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los difractogramas correspondientes a los polvos molidos durante 10 h intercalando breves intervalos de tiempo en flujo de amoníaco se muestran en la Figura 4.42.

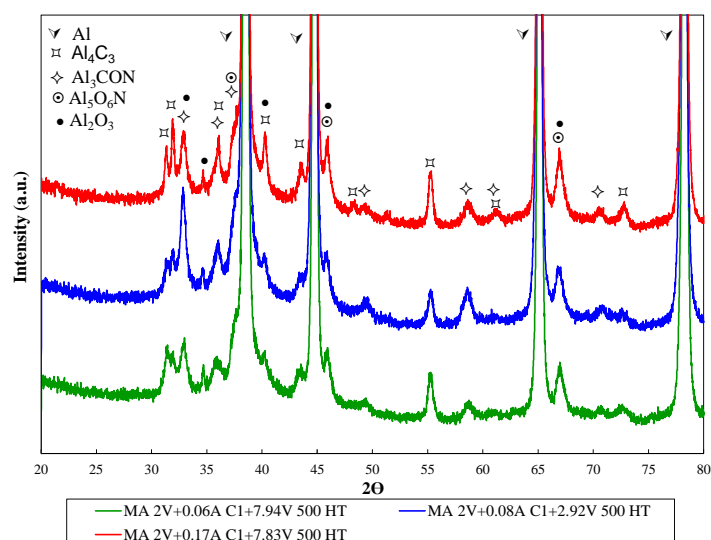


Figura 4.42. Difracción de rayos X de los polvos molidos en la secuencia vacío-flujo de NH_3 -vacío y tratados térmicamente.

La identificación realizada sobre los mismos ha permitido advertir que, en este caso, no aparece nitruro de aluminio (AlN). En su lugar, aparte del aluminio y el oxinitruro de aluminio ($\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$), que también aparecían tanto en las moliendas de flujo continuo como en las de atmósfera combinada, aparece carburo de aluminio (Al_4C_3), alúmina (Al_2O_3) y oxicarbonitruro de aluminio (Al_3CON). Dado que el Al_4C_3 y la Al_2O_3 aparecen únicamente para el caso de moliendas en vacío (Figura 4.13), parece que la corta duración de los intervalos en flujo de amoniaco y el prolongado tiempo de molienda en vacío ha propiciado su formación. Respecto al Al_3CON , su formación tiene lugar en detrimento del AlN , cuya síntesis resulta más favorable cuando el flujo de amoniaco introducido es de mayor duración. No obstante, cabe señalar que los picos del Al_3CON y del AlN se encuentran muy próximos lo que dificulta enormemente la correcta identificación de ambas fases. Asimismo, en este caso, no ha sido posible cuantificar las fases formadas, ya que no existen bases de datos sobre la estructura cristalina del Al_3CON .

4.6.5 PROPIEDADES MECÁNICAS

Para la evaluación de las propiedades mecánicas se llevaron a cabo ensayos de dureza y de tracción, así como las correspondientes medidas para la determinación de la densidad relativa de los compactos. Los resultados obtenidos a partir de tales ensayos para las diversas muestras se engloban en la Tabla 4.14.

Tabla 4.14. Propiedades mecánicas de los compactos obtenidos a partir de los polvos aleados mecánicamente bajo flujos cortos de amoniaco en la secuencia vacío-flujo de amoniaco-vacío.

Muestras	D (%)	HB _p (kp/mm ²)	HB (kp/mm ²)	UTS (MPa)	E (%)
<i>MA 10V 500 P1 HT</i>	95	90	94	247	0.5
<i>MA 2V+0.06A+7.94V 500 P1 HT</i>	~100	92	143	401	1.0
<i>MA 2V+0.08A+7.92V 500 P1 HT</i>	~100	92	152	476	1.5
<i>MA 2V+0.17A+7.83V 500 P1 HT</i>	~100	95	171	485	1.3
<i>MA 2V+0.25A+7.75V 500 P1 HT</i>	~100	99	176	412	0.8
<i>MA 2V+0.33A+7.67V 500 P1 HT</i>	~100	97	181	410	0.8

El primer aspecto destacable es el valor de densidad alcanzado en todas las muestras, lográndose uno de los objetivos deseados al conseguir eliminar casi por completo la porosidad (Tabla 4.14). La mayor capacidad de densificación de los polvos, determinada a partir de las curvas de compresibilidad (Figura 4.41), ya auguraba un grado de densificación superior respecto a las muestras de polvo obtenidas por molienda en vacío seguido de amoníaco (apartado 4.5.2). Así, en la Figura 4.41 puede observarse una ausencia casi total de porosidad en los compactos sinterizados de polvo molido en flujos cortos de amoníaco, lo cual contrasta notablemente con la baja sinterabilidad de los polvos molidos empleando tiempos de flujo de amoníaco más prolongados (Figura 4.32).

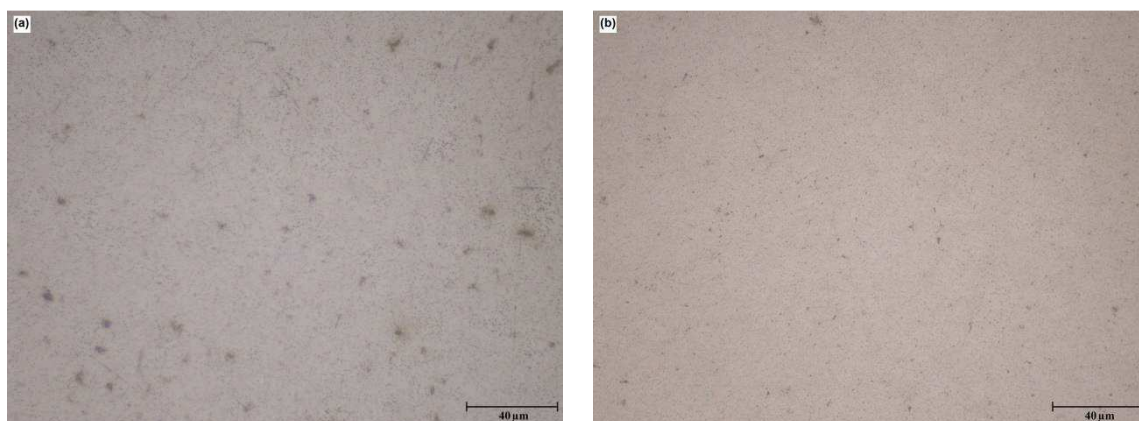


Figura 4.43. Ausencia casi total de porosidad correspondiente a los compactos (a) $MA\ 2V+0.08A+7.92V\ 500\ PI\ HT$ y (b) $MA\ 2V+0.25A+7.75V\ 500\ PI\ HT$.

Respecto a los valores de dureza alcanzados tras el prensado en el caso bajo estudio, éstos son del mismo orden que los de los compactos fabricados con los polvos molidos en la secuencia vacío-flujo de amoníaco, tal y como se pone de manifiesto comparando la Tabla 4.11 y la Tabla 4.14. Además, en ambos casos, la diferencia entre los valores de dureza es relativamente pequeña, con una variación de 9 HB en el caso de compactos de polvos molidos en secuencia vacío-flujo de NH_3 , y de 7 HB en los fabricados con polvos molidos en secuencia vacío-flujo de NH_3 -vacío.

Sin embargo, tras el sinterizado la dureza se incrementa notablemente con el tiempo de molienda en flujo de amoníaco. Como puede verse en la Figura 4.44a,

correspondiente a polvo molido en la secuencia vacío-flujo de NH_3 , y en la Figura 4.44b para la secuencia vacío-flujo de NH_3 -vacío, efectivamente la dureza crece con el tiempo de molienda en flujo de amoniaco. Además, se tiene que el incremento de dureza para la secuencia vacío-flujo de NH_3 es mayor, a pesar de la disminución de la densidad relativa, que para el caso vacío-flujo de NH_3 -vacío. De este modo, la menor cantidad de segundas fases formadas como consecuencia de aplicar secuencias del tipo vacío-flujo de NH_3 -vacío, siendo los flujos de corta duración, ha permitido mejorar suficientemente la dureza del material a la vez que se ha incrementado la densidad.

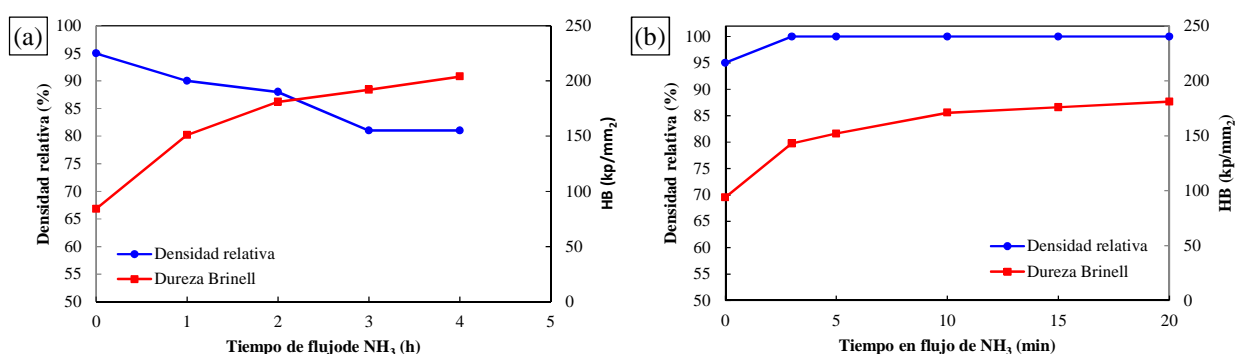


Figura 4.44. Evolución de la densidad relativa y la dureza de los compactos en función del tiempo en flujo de amoniaco aplicado en las experiencias realizadas en la secuencia (a) vacío-flujo de NH_3 y (b) vacío-flujo de NH_3 -vacío.

En cuanto a la resistencia a tracción, destaca de forma conspicua la considerable mejora lograda, tal y como se pone de manifiesto comparando los resultados mostrados en la Tabla 4.11 y la Tabla 4.14, y que se han agrupado para mayor claridad en la .Figura 4.45. La mejora de la densidad de los compactos y el control más fino de la cantidad de segundas fases formadas han permitido acrecentar la resistencia a valores por encima de los 400 MPa, llegando incluso en los casos en que el flujo de amoniaco tuvo una duración de 5 y 10 minutos (*MA 2V+0.08A+7.92V 500 P HT* y *MA 2V+0.17A+7.83V 500 P HT*, respectivamente) a valores próximos a los 500 MPa. Cabe destacar el extraordinario incremento de la resistencia a tracción sin más que incluir un periodo de flujo de amoniaco de tan sólo 5 o 10 minutos, respecto de la muestra molida exclusivamente en vacío (*MA 5V 500 P I HT*). Así, mientras que la muestra *MA 5V 500 P I HT* alcanza una resistencia de 247 MPa, la incorporación de un

flujo de amoníaco de 5 o 10 minutos durante ese periodo permite incrementarla hasta los 476 y 485 MPa, respectivamente.

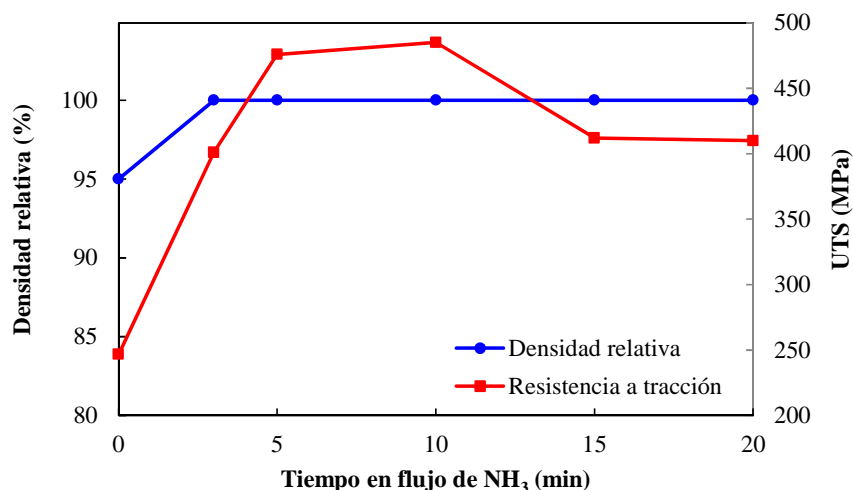


Figura 4.45. Evolución de la densidad relativa y de la resistencia a tracción de los compactos en función del tiempo en flujo de amoníaco aplicado en las experiencias realizadas en la secuencia vacío-flujo de NH₃.

La Figura 4.46 muestra las superficies de fractura correspondientes a los compactos fabricados con polvo molido en vacío intercalando un flujo de amoníaco con una duración de 10 min y 20 min (*MA 2V+0.17A+7.83V 500 P HT* y *MA 2V+0.33A+7.67V 500 P HT*, respectivamente). A pesar de tratarse de una fractura de tipo dúctil por la gran cantidad de dimples presentes en la superficie, como se comentó en el apartado 4.5.2.6, las aleaciones de aluminio nanoestructuradas poseen, en general, una baja ductilidad lo cual explica la baja capacidad del material de deformarse durante el ensayo, dando valores de alargamiento inferiores al 2%.

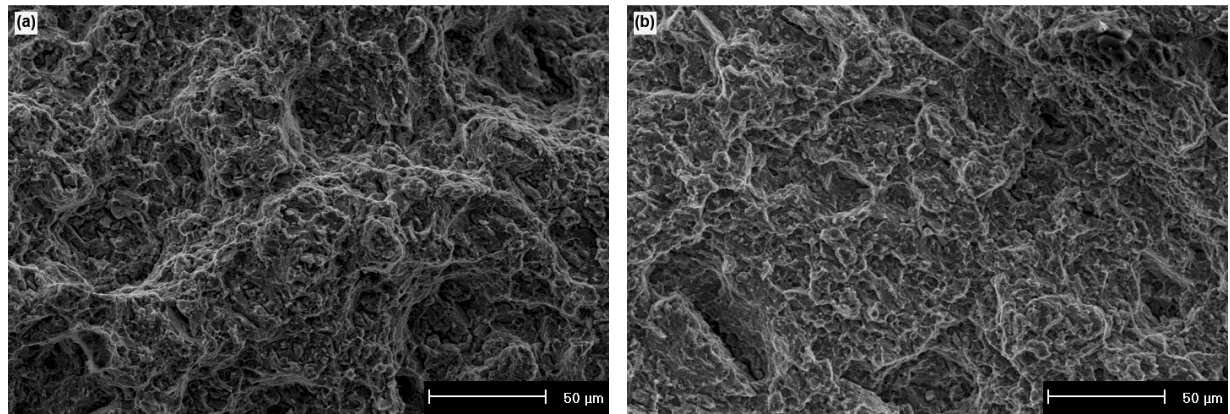


Figura 4.46. Micrografías SEM de las superficies de fractura correspondientes a los compactos (a) $MA\ 2V+0.17A+7.83V\ 500\ P\ HT$ y (b) $MA\ 2V+0.33A+7.67V\ 500\ P\ HT$.

4.7 NITRURACIÓN DE POLVO DE ALUMINIO MEDIANTE ALEADO MECÁNICO BAJO UN FLUJO CONTINUO DE AMONIACO

Como se ha visto anteriormente (apartado 4.4), durante el aleado mecánico del polvo de aluminio en flujo de amoniaco se produce la disociación de este gas, incorporándose el nitrógeno (N) a la red de aluminio. Este procedimiento se ha revelado tan efectivo que permite, tras el posterior tratamiento térmico al que es sometido el polvo, la formación de cantidades notables de nitruro de aluminio (Tabla 4.4 y Tabla 4.9). En base a esto, se pretende ahora obtener directamente polvo de nitruro de aluminio mediante aleado mecánico de polvo de aluminio, a temperatura ambiente, bajo una atmósfera de amoniaco gaseoso en flujo.

Para estudiar la influencia del tiempo de uso de la atmósfera de amoniaco en flujo sobre el aleado mecánico del polvo de aluminio se han estudiado un total de siete experiencias. En ellas se ha aumentado progresivamente la duración de las moliendas desde 1 a 25 horas con objeto de determinar el efecto que tiene sobre las características del polvo, así como evaluar la tasa de conversión del mismo a nitruro de aluminio. De este modo, a las experiencias ya realizadas en flujo continuo de amoniaco a 500 rpm durante 1, 3 y 5 horas (apartado 4.4), se le añaden las llevadas a cabo bajo idénticas condiciones, pero con duraciones de 7.5, 10, 15 y 25 horas.

4.7.1 GRANULOMETRÍA Y MORFOLOGÍA

La Figura 4.47 recoge las distribuciones granulométricas del aluminio en estado de recepción (*Al ER*) y de los polvos aleados mecánicamente bajo una atmósfera de amoniaco en flujo durante 1, 5, 10 y 25 h (*MA 1A 500*, *MA 5A 500*, *MA 10A 500* y *MA 25A 500*, respectivamente).

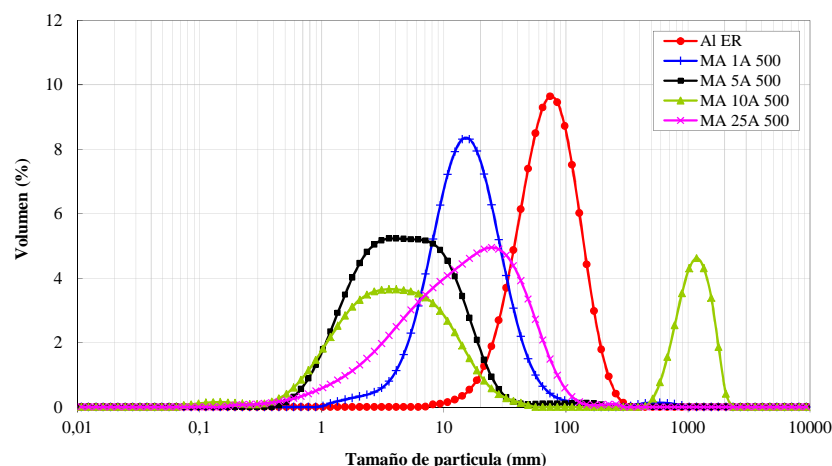


Figura 4.47. Distribución granulométrica del Al ER y de los polvos aleados mecánicamente en una atmósfera de amoníaco en flujo.

Como era de esperar, el tamaño medio de partícula de los polvos aleados mecánicamente disminuye respecto del *Al ER* (80.5 μm), tal y como se aprecia en la Figura 4.47, donde las distribuciones granulométricas de los polvos aleados mecánicamente se sitúan a la izquierda de la correspondiente al aluminio de partida. No obstante, debido a la importante reducción de tamaño que sufren las partículas de polvo durante su procesado, como consecuencia de la fragilidad que adquieren tanto por el endurecimiento por deformación en frío como por solución sólida, éstas se aglomeran y distorsionan las distribuciones granulométricas. Así, por ejemplo, para la muestra *MA 10A 500*, además del achatamiento de su distribución, aparece un pico para tamaños grandes. Por otro lado, la distribución correspondiente a la muestra *MA 25A 500* sufre un importante ensanchamiento y una pérdida de simetría de la misma. Estas distorsiones de las distribuciones granulométricas falsean el verdadero valor de tamaño de partícula de las diferentes muestras y por lo tanto, no es posible determinar sus valores medios de manera fidedigna.

Con objeto de poder estimar el tamaño medio de partícula y de estudiar la evolución morfológica de los polvos con el tiempo de molienda se obtuvieron micrografías mediante microscopía electrónica de barrido. En la Figura 4.10 se puede observar la evolución morfológica del polvo durante las primeras horas del proceso (apartado 4.4.2). Como se indicó, la morfología laminar que presentan los polvos

molidos 1 y 2 h se transforma en esferoidal tras la tercera hora de molienda (Figura 4.48a). A partir de ese tiempo, dicha geometría equiaxial no se ve alterada, y se mantiene hasta las 25 h de molienda (Figura 4.48b).

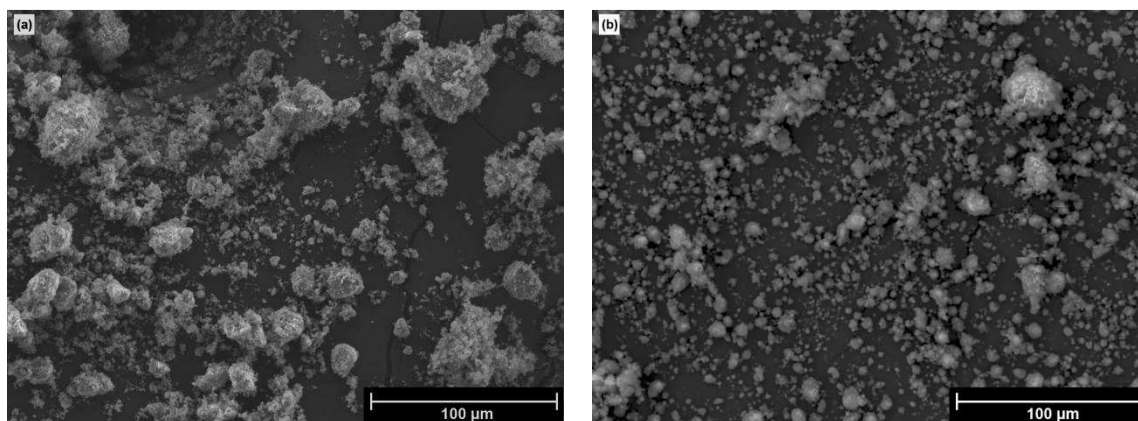


Figura 4.48. Micrografías SEM-SE del (a) MA 3A 500 y (b) MA 25A 500.

Asimismo, y como adelantaron los resultados granulométricos, se produce una disminución del tamaño de partícula con el tiempo de molienda, la cual es más acentuada durante las primeras horas del procesado. A partir de las 3 h de molienda las partículas de polvo alcanzan un tamaño medio inferior a las 10 μm (Figura 4.48a). Además, se alcanza un estado estacionario en los procesos de fractura y soldadura [266], puesto de manifiesto a partir de las micrografías, a mayores aumentos, de las muestras aleadas 3 y 25 horas (Figura 4.49), en las que se observa que prácticamente la morfología y tamaño de las partículas no cambia.

Por otra parte, en las Figura 4.48a y 4.39b se puede apreciar la formación de aglomerados cuyo tamaño es superior al tamaño medio de las partículas, los cuales son responsables de la distorsión de las distribuciones granulométricas, reflejada en la Figura 4.47.

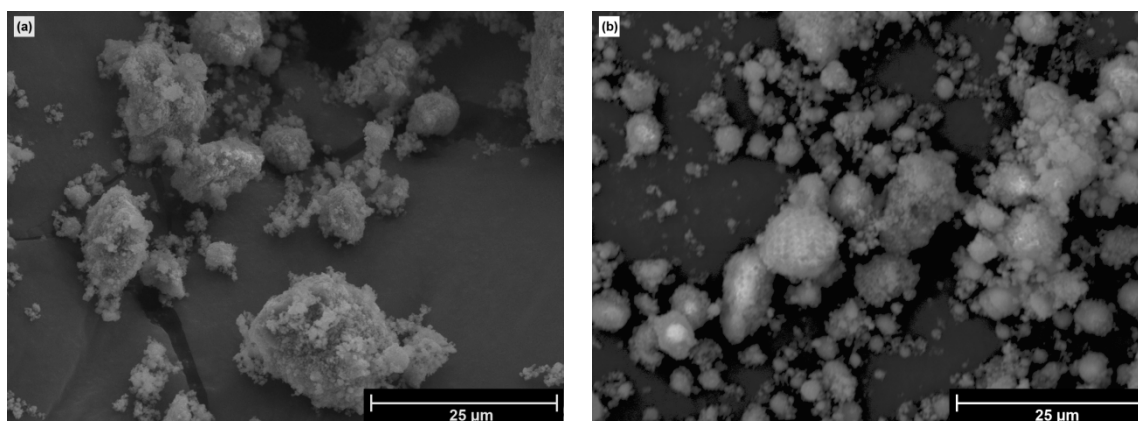


Figura 4.49. Micrográficas SEM-SE del (a) MA 3A 500 y (b) MA 25A 500.

4.7.2 CURVAS DE COMPRESIBILIDAD

Como era de esperar, las compresibilidades (Figura 4.50) de los polvos aleados mecánicamente en flujos prolongados de amoniaco son, en todos los casos, menores que la del *Al ER*, disminuyendo conforme aumenta el tiempo de molienda..

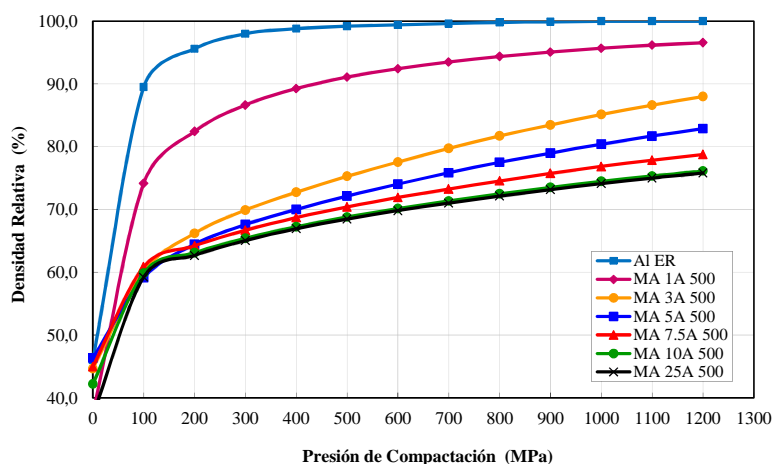


Figura 4.50. Curvas de compresibilidad del *Al ER* y de los polvos aleados mecánicamente en una atmósfera de amoniaco en flujo.

A partir de la Figura 4.50 se observa un fuerte descenso en los valores de densidad relativa después de tan sólo 3 h de molienda. Aunque para tiempos de molienda superiores a las 3 h la densidad relativa continúa disminuyendo, si bien lo hace de forma más lenta. Finalmente, a partir de las 10 h de molienda la densidad

relativa de los polvos, prácticamente, deja de disminuir. En cualquier caso, para una presión de 1000 MPa y para tiempos de molienda por encima de las 5 h, la densidad relativa es siempre inferior al 80%. Estos bajos valores de densidad relativa son consecuencia del endurecimiento por deformación en frío y endurecimiento por solución sólida que sufre el polvo durante el proceso de aleado.

4.7.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Con el fin de determinar y cuantificar las fases presentes, así como estimar el tamaño de cristalito, se han llevado a cabo análisis de difracción de rayos X de los polvos tras ser tratados térmicamente en vacío (5 Pa) a 650 °C durante 1h.

Es interesante comprobar la evolución de los patrones de difracción (Figura 4.51) de los polvos tratados térmicamente, para el caso de tiempos de molienda comprendidos entre 7.5 y 25 h. Los difractogramas muestran, además de las reflexiones del aluminio (Al), las correspondientes al nitruro de aluminio (AlN) y oxinitruro de aluminio ($\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$). Como puede observarse, cualitativamente, los picos correspondientes a las reflexiones del AlN y $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$ crecen significativamente con el tiempo de molienda, a la vez que disminuyen los del Al.

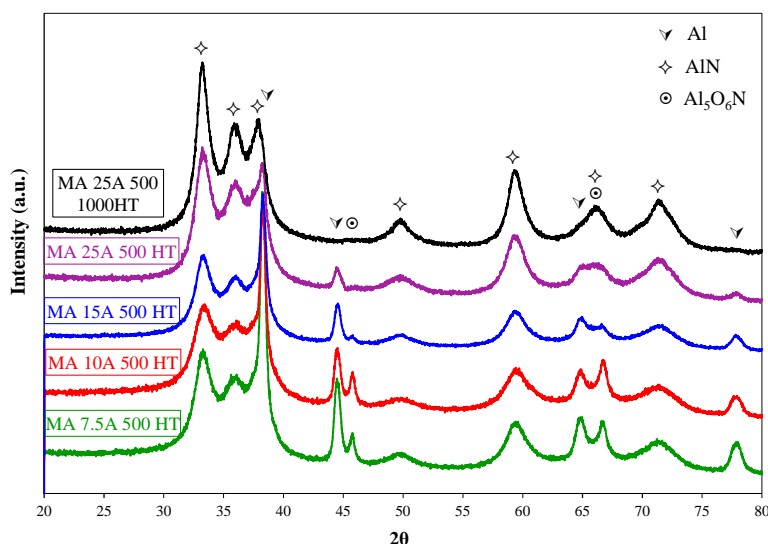


Figura 4.51. Difracción de rayos X de los polvos molidos durante diferentes tiempos tras ser tratados térmicamente (HT).

Se ha realizado un ajuste de los difractogramas mediante Rietveld para obtener el porcentaje en peso de las fases formadas durante el tratamiento térmico de las muestras (Tabla 4.15), indicando los resultados de dicho ajuste un fuerte incremento en la cantidad de AlN formado durante las primeras horas de molienda. Así, para el intervalo de 1 a 7.5 h de molienda se pasa de un 24% a un 82% de AlN. Posteriormente este aumento se vuelve más sosegado, alzándose a un 86 y un 88% tras 10 y 15 h de molienda, respectivamente. Finalmente, y tras 25 h de molienda, prácticamente se consigue nitrurar casi por completo el polvo, alcanzándose un 97% de AlN. No obstante, cuando este mismo polvo (MA 25A 500) es tratado térmicamente a 1000 °C durante 1 h, en lugar de a 650 °C, la cantidad de AlN que se obtiene es, prácticamente, del 100%.

Tabla 4.15. Porcentajes en peso de las fases presentes en los polvos de aluminio molidos durante diferentes tiempos en flujo continuo de amoníaco tras ser tratados térmicamente (HT).

Fase	Material (wt.%)		
	Al	AlN	Al ₅ O ₆ N
<i>MA 1A 500 HT</i>	87	8	5
<i>MA 3A 500 HT</i>	58	30	12
<i>MA 5A 500 HT</i>	30	63	7
<i>MA 7.5A 500 HT</i>	17	82	1
<i>MA 10A 500 HT</i>	13	86	1
<i>MA 15A 500 HT</i>	11	88	1
<i>MA 25A 500 HT</i>	3	97	0

A partir del difractograma de la Figura 4.51 también se ha obtenido el tamaño de cristalito del Al y AlN tras el tratamiento térmico de los polvos empleando el método de LeBail (Tabla 4.16). Para el caso del Al, el tamaño de cristalito disminuye progresivamente con el tiempo de molienda pasando de los 25 nm para 10 h de molienda a los 18 y 6 nm tras 15 y 25 h de molienda, respectivamente. Por el contrario, el tamaño de cristalito del AlN prácticamente no varía, manteniéndose en torno a los 2 y 5 nm. Como ya se ha visto anteriormente (apartado 4.4.4 y 4.4.7), la disminución del tamaño de cristalito del Al está relacionada con el incremento en la

cantidad de AlN de pequeño tamaño, que al tener carácter refractario restringe de manera muy efectiva el crecimiento de grano del Al durante el tratamiento térmico de los polvos. De este modo, las moliendas en flujo de NH_3 , a diferencia de las realizadas en NH_3 confinado [267], favorecen la formación de importantes cantidades de AlN y frenan de modo más eficiente el crecimiento de grano del Al.

Tabla 4.16. Tamaño de cristalito de las fases presentes en los polvos de aluminio, molidos durante diferentes tiempos en flujo continuo de amoníaco, tras ser tratados térmicamente (HT).

Fase	Tamaño de Cristalito (nm)		
	Al	AlN	$\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$
<i>MA 1A 500 HT</i>	64	10	14
<i>MA 3A 500 HT</i>	60	11	14
<i>MA 5A 500 HT</i>	29	8	11
<i>MA 7.5A 500 HT</i>	24	5	11
<i>MA 10A 500 HT</i>	25	2	12
<i>MA 15A 500 HT</i>	18	4	4
<i>MA 25A 500 HT</i>	6	4	4

4.7.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

Con objeto de contrastar los valores del tamaño de cristalito obtenidos por difracción de rayos X correspondiente a la muestra nitrurada por completo (*MA 25A 500* sinterizada a 1000 °C) se procedió a su estudio mediante microscopía electrónica de transmisión. La microestructura revelada por esta técnica muestra una multitud de granos de pequeño tamaño (Figura 4.52a). Incrementando la magnificación de trabajo, Figura 4.52b, se ratifica la apreciación anterior, distinguiéndose granos con simetría prácticamente esférica. Dado que el ajuste realizado del difractograma de la muestra en cuestión dio como resultado un 100% de AlN cuando se sinterizaba a 1000 °C en lugar de a 650 °C, se deduce que todos los granos observados son exclusivamente de dicha fase. La imagen de la Figura 4.52c aporta mayor capacidad de detalle de los granos presentes, reflejando un tamaño medio de éstos de tan sólo 5 nm. En base a esto

y a los resultados sobre el tamaño de cristalito medido por difracción se puede decir que los granos están constituidos únicamente por un cristalito.

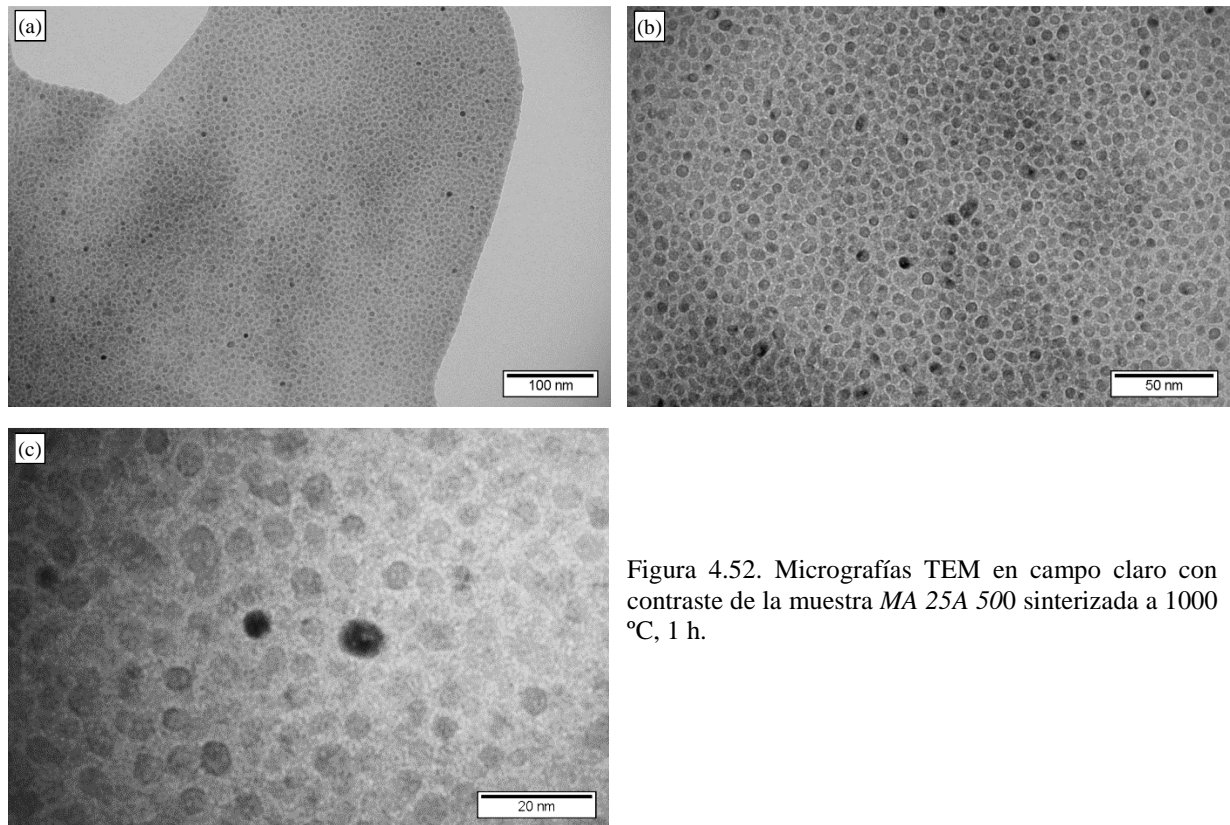


Figura 4.52. Micrografías TEM en campo claro con contraste de la muestra *MA 25A 500* sinterizada a 1000 °C, 1 h.

Conclusiones

5.1 MOLIENDAS EN FLUJO CONTINUO DE AMONIACO

Se ha aleado mecánicamente polvo de aluminio en un molino attritor, con velocidades del rotor de 300 y 500 rpm, entre 1 y 5 h y en flujo constante de amoniaco de $1 \text{ cm}^3/\text{s}$. Asimismo, también se han llevado a cabo experiencias en vacío, a 500 rpm y durante los mismos periodos de tiempo. Las conclusiones más destacables de este estudio han sido las siguientes:

1. Se ha desarrollado un método sencillo, y muy efectivo, para fabricar polvo nanocristalino de base aluminio reforzado por dispersión de nitruros y oxinitruros de aluminio.
2. Durante la molienda en flujo de NH_3 , éste se descompone incorporándose elevadas cantidades de nitrógeno en el polvo, que lo endurecen por solución sólida. Se puede así obtener partículas de polvo con simetría equiaxial de reducido tamaño ($10 \mu\text{m}$) con tan sólo 2 h de molienda.
3. Los polvos molidos, tanto en vacío como en flujo de NH_3 , muestran únicamente presencia de aluminio, con un tamaño de cristalito similar (38 y 16 nm, respectivamente). Al calentar los polvos molidos en NH_3 aparece nitruro de aluminio (AlN) y oxinitruro de aluminio ($\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$), a diferencia del carburo de aluminio (Al_4C_3) generado en los polvos molidos en vacío.
4. La elevada presencia, en los polvos molidos en flujo de NH_3 , de dispersoides nanocristalinos ($<15\text{nm}$) y carácter refractario (AlN en hasta un 63% en peso y $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$ presente en un 7%) restringe muy efectivamente el crecimiento de cristalito de aluminio, que se mantiene tras un tratamiento térmico a 650°C en tan sólo 29 nm. Este valor contrasta con los 600 nm que tienen los granos de aluminio cuando se muele en vacío.

5. Debido a la alta cantidad de fases nitrurantes presentes en las muestras, sólo pudieron fabricarse compactos si se adicionaba un 1.5% de cobre. La naturaleza cerámica del nitruro de aluminio y su elevada presencia proporcionan compactos de elevada dureza (288 HB). No obstante, el carácter frágil de dicha fase, en combinación con el escaso grado de densificación de las probetas dan como resultado un valor de resistencia mecánica bajo.

5.2 MOLIENDAS EN ATMÓSFERA COMBINADA EN VACÍO Y FLUJO DE AMONIACO

A fin de reducir la cantidad de segundas fases formadas se realizaron moliendas de 5 h de duración, pero alternando periodos en vacío y flujo de amoniaco.

1. El orden de la secuencia de la atmósfera en las moliendas que combinan periodos en vacío y en flujo de amoniaco, influye sobre la cantidad de fases nitrurantes formadas tras la sinterización. La influencia de incorporación de nitrógeno en la red de aluminio se debe, fundamentalmente, a la existencia o no de superficies libres de óxidos y a la mayor o menor superficie específica de los polvos durante el periodo de molienda en flujo de amoniaco.
2. El aumento del tiempo de molienda en flujo de NH_3 disminuye el tamaño medio de partícula del polvo molido, a la vez que incrementa la cantidad de AlN tras el tratamiento térmico posterior. Se puede llegar a formar un 45% de AlN tras únicamente 2 h de molienda en flujo de NH_3 .
3. La efectividad de la nitruración durante las moliendas en la secuencia vacío-flujo de amoniaco da como resultado un material de elevada dureza (hasta 204 HB), aunque baja sinterabilidad, debido a la gran cantidad de nitruros nanocristalinos formados.

4. El control de la cantidad de nitruros formados mediante la combinación de un periodo en vacío seguido de uno en flujo de amoniaco permite mejorar las propiedades mecánicas. De este modo, para la muestra *MA 4V+1A 500 P1 HT*, aunque su dureza es menor respecto al caso de molienda en flujo continuo (151 frente a 212 HB), su resistencia a tracción es considerablemente mayor (219 MPa), puesto que las probetas en flujo continuo era tan frágiles que no pudieron ensayarse a tracción.
5. La adición de una pequeña cantidad de cobre (1.5%) no logra mejoras importantes en cuanto a la sinterabilidad del material; sin embargo, aumenta ligeramente la dureza de los compactos, alcanzándose 198 HB para los compactos *MA 3V+2A 500 1.5Cu P1 HT*.

5.3 EMPLEO DE FLUJOS CORTOS DE AMONIACO

La incipiente mejora en las propiedades mecánicas, principalmente respecto a su capacidad de densificación y su comportamiento a tracción, detectada en algunas de las probetas compactadas con los polvos molidos en atmósfera combinada, no resulta del todo satisfactoria. Los porcentajes en peso de nitruros formados continúan siendo elevados. Por este motivo, y siguiendo la misma línea, se ha continuado empleando una combinación de periodos de molienda en vacío y flujo de amoniaco, si bien, en este caso, la duración de éstos últimos se limitó a un tiempo máximo de 20 minutos con objeto de reducir el contenido de segundas fases. Asimismo, se ha aumentado la duración de las experiencias hasta 10 h con la intención de obtener muestras de polvo más homogéneas.

1. La corta duración del flujo de amoniaco introducido durante el aleado mecánico del polvo no constituye un elemento determinante ni en la reducción del tamaño de partícula, ni en la morfología de éstas. Asimismo, el empleo de tiempos de molienda de 10 h permite alcanzar distribuciones de tamaños más estrechas.

2. La reducción de la cantidad de segundas fases y la mayor homogeneidad de los polvos permiten alcanzar valores de densidad relativas próximos al 100%.
3. La mayor capacidad de control sobre la cantidad de segundas fases formadas ha permitido mantener elevados valores de dureza (181 HB con tan sólo 20 minutos de flujo de amoniaco), a la vez que ha logrado aumentar drásticamente los valores de resistencia a tracción. En concreto, las muestras con periodos de 5 y 10 minutos de flujo de amoniaco alcanzaron resistencias de 476 y 485 MPa.

5.4 EMPLEO DE FLUJO CONTINUO DE LARGA DURACIÓN

A raíz de la efectividad mostrada por el método empleado para formar nitruro de aluminio se procedió a realizar moliendas de mayor duración con objeto de estudiar la viabilidad de este procesado para conseguir nitrurar el polvo de aluminio por completo.

1. El aumento del tiempo de molienda en flujo de NH_3 permite incrementar, con notable rapidez, el contenido de AlN formado. Con sólo 7.5 h de molienda se consigue un 82% en peso de AlN, y tras 25 h se alcanza una nitruración casi completa del Al, 97%.
2. La cantidad de dispersoides nanocristalinos (4 nm) de AlN formados y su carácter refractario, permiten frenar de modo muy eficiente el crecimiento de grano del Al residual, el cual se mantiene en 6 nm.

El aumento de la temperatura de sinterizado hasta los 1000 °C permite nitrurar completamente el polvo de aluminio molido durante 25h.

BIBLIOGRAFÍA

- 1 C. Joachim, "To be nano or not to be nano?", *Nature Materials*, 4 (2) (2005), 107-109.
- 2 B.Q. Han, Z. Lee, S.R. Nutt, E.J. Lavernia, F.A. Mohamed, "Mechanical properties of an ultrafine-grained Al-7.5 Pct Mg alloy", *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 34 A (3) (2003), 603-613.
- 3 M.N. Rittner and T. Abraham, "Nanostructured materials: An overview and commercial analysis", *International Journal of Powder Metallurgy (Princeton, New Jersey)*, 34 (6) (1998), 33-36.
- 4 H. Gleiter, "Nanocrystalline materials", *Progress in Materials Science*, 33 (4) (1989), 223-315.
- 5 R.W. Siegel, "Cluster-assembled nanophase materials", *Annual Review of Materials Science*, 21 (1) (1991), 559-578.
- 6 K. Higashi, A. Uoya, T. Mikai, S. Tanimura, A. Inoue, T. Masumoto and K. Ohtera, "Thermomechanical processing and superplastic behaviour in aluminium-based alloys produced from amorphous or nanocrystalline powders", *Materials Science and Engineering A*, 181-182 (C) (1994), 1068-1071.
- 7 H. Gleiter, "Nanostructured materials: state of the art and perspectives", *Nanostructured Materials*, 6 (1-4) (1995), 3-14.
- 8 G.T. Gray III, T.C. Lowe, C.M. Cady, R.Z. Valiev and I.V. Aleksandrov, "Influence of strain rate & temperature on the mechanical response of ultrafine-grained Cu, Ni, and Al-4Cu-0.5Zr", *Nanostructured Materials*, 9(1-8) (1997), 477-480.
- 9 J.C. Sánchez-López, A. Fernández, C.F. Conde, A. Conde, C. Morant and J.M. Sanz, "The melting behavior of passivated nanocrystalline aluminum", *Nanostructured Materials*, 7 (8) (1996), 813-822.
- 10 L.L. Shaw, "Processing nanostructured materials: An overview", *JOM*, 52 (12) (2000), 41-45.
- 11 R. Valiev, "Nanostructuring of metals by severe plastic deformation for advanced properties", *Nature Materials*, 3 (8) (2004), 511-516.
- 12 W.H. Jr Hunt, "Nanomaterials: Nomenclature, novelty, and necessity", *JOM*, 56 (10) (2004), 13-18.
- 13 H.J. Fecht, E. Hellstern, Z. Fu and W.L. Johnson, "Nanocrystalline metals prepared by high-energy ball milling", *Metallurgical Transactions A*, 21 (9) (1990), 2333-2337.
- 14 L.L. Shaw, "Processing nanostructured materials: An overview", *JOM*, 52 (12) (2000), 41-45.
- 15 C. Suryanarayana, "The structure and properties of nanocrystalline materials: Issues and concerns", *JOM*, 54 (9) (2002), 24-27.
- 16 J.S. Benjamin, "Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying", *Metallurgical Transactions*, 1 (10) (1970), 2943-2951.
- 17 P.S. Gilman and W.D. Nix, "Structure and properties of aluminum alloys produced by mechanical alloying – Powder processing and resultant powder structures", *Metall. Trans.*, 12A (1981), 813-817.
- 18 H.J. Weber and R.D. Schelleng, in *Dispersion Strengthened Aluminum Alloys*, Eds. Kim / Griffith, TMS (1988) pp. 467-482.
- 19 G. Jangg, F. Kutner and G. Korb, "Dispersion hardening of aluminium with Al//4C//3", *Powder Metallurgy International*, 9 (1977), 24-29.
- 20 J. Kaneko, M. Sugamata and S.-G. Lim, in *Structural Applications of Mechanical Alloying*, Eds. Froes / de Barbadillo, ASM (1990) pp. 229-235.
- 21 L. Katarzyna and S. Jozef in, *European Corrosion Congress Proceedings, EUROCORR 2005 European Corrosion Congress, Proceedings, Lisboa (Portugal) 2005*.
- 22 Z.Z. Chen and K. Tokaji, "Effects of particle size on fatigue crack initiation and small crack growth in SiC particulate-reinforced aluminium alloy composites", *Materials Letters*, 58 (17-18) (2004), 2314-2321.
- 23 J.A. Rodríguez, J.M. Gallardo and E.J. Herrera, "Structure and properties of attrition-milled aluminium powder", *Journal of Materials Science*, 32 (13) (1997), 3535-3539.

-
- 24 F.G. Cuevas, J. Cintas, J.A. Rodríguez and J.M. Gallardo, "Structure and properties of consolidated attrition-milled Al-5%Ti PM specimens", *Materials Science Forum*, 426-432 (5) (2003), 4307-4312.
- 25 J.M. Gallardo, J.M. Montes and F.G. Cuevas "Advances in MA aluminium powders consolidation by mechanical cold pressing and vacuum sintering", *Materials Science Forum*, 426-432 (5) (2003), 4313-4318.
- 26 J.J. Fuentes, J.A. Rodríguez y E.J. Herrera: *Anales de Mecánica de la Fractura*, 22 (2005) p. 283.
- 27 X.K. Sun, H.T. Cong, M. Sun and M.C. Yang, "Preparation and mechanical properties of highly densified nanocrystalline Al", *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 31 (3) (2000), 1017-1024.
- 28 A.P. Newbery, B. Ahn, T.D. Topping, P.S. Pao, S.R. Nutt and E.J. Lavernia, "Large UFG Al alloy plates from cryomilling", *Journal of Materials Processing Technology*, 203 (1-3) (2008), 37-45.
- 29 J.A. Rodríguez, J.M. Gallardo and E.J. Herrera, "Consolidation of mechanically alloyed aluminium by double cold-pressing and sintering", *Journal of Materials Processing Technology*, 56 (1-4) (1996), 254-262.
- 30 F.G. Cuevas, J.M. Montes, J. Cintas and J.M. Gallardo, in PM 2004, PM World Congress & Exhibition, Vienna, AUSTRIA, 17-21 Oct 2004, Vol 1, EPMA, Schremsbury, UK (2004) pp. 53-58.
- 31 J.L. Herrero, J.A. Rodríguez and E.J. Herrera, in 1998 PM World Congress, Granada, SPAIN, Vol. I, European Powder Metallurgy Association, Schremsbury, UK (1998) pp. 384-389.
- 32 J. Cintas, F.G. Cuevas, J.M. Montes and E.J. Herrera, "Microstructural control of sintered mechanically alloyed Al-1%Ni material", *Scripta Materialia*, 52 (5) (2005), 341-345.
- 33 J. Cintas, F.G. Cuevas, J.M. Montes and E.J. Herrera, "High-strength PM aluminium by milling in ammonia gas and sintering", *Scripta Materialia*, 53 (10) (2005), 1165-1170.
- 34 J. Cintas, J.M. Montes, F.G. Cuevas and E.J. Herrera, "Heat-resistant bulk nanostructured P/M aluminium", *Journal of Alloys and Compounds*, 458 (1-2) (2008), 282-285.
- 35 D. Zientara, M.M. Bucko and J. Lis, "Alon-based materials prepared by SHS technique", *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2-3) (2007), 775-779.
- 36 J. Peng and J. Binner, "Microwave ignited combustion synthesis of aluminium nitride", *Journal of Materials Science Letters*, 21 (3) (2002), 247-250.
- 37 D. Kent, G.B. Schaeffer, T.B. Sercombe and J. Drennan, "A novel method for the production of aluminium nitride", *Scripta Materialia*, 54 (12) (2006), 2125-2129.
- 38 M. Bockowski, B. Lucznik, I. Grzegory, S. Krukowski, M. Wroblewski and S. Porowski, "High-pressure direct synthesis of aluminium nitride", *Journal of Physics Condensed Matter*, 14 (44 SPEC ISS.) (2002), 11237-11242.
- 39 U.S. Geological Survey (Mineral Commodity Summaries). 2012.Bauxite and Alumina.
- 40 <http://www.world-aluminium.org/statistics/#data>
- 41 W.J. Walker Jr, "High volume production for high performance ceramics", *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 33 (8) (2013), 25-33.
- 42 K.A. Terrani, J.O. Kiggans, Y. Katoh, K. Shimoda, F.C. Montgomery, B.L. Armstrong, C.M. Parish, T. Hinoki, J.D. Hunn and L.L. Snead, "Fabrication and characterization of fully ceramic microencapsulated fuels", *Journal of Nuclear Materials*, 426 (1-3) (2012), 268-276.
- 43 C. Freódy, R.B. Canto, N. Schmitt, S. Roux and R. Billardon, "Modelling of the mechanical behavior of two pure PTFE powders during their compaction at room temperature", *AIP Conference Proceedings*, 1542 (2013), 1246-1249.
- 44 J.J. Shah and A. Mathew, "Experimental Investigation of the STEP Form-Feature Information Model", *Computer Aided Design*, 23(4) (1991), 282-296.
- 45 J. Cintas Físico, Fabricación de aluminio de alta resistencia por mecanosíntesis y sinterización. *Tesis Doctoral, Departamento de Ingeniería Mecánica y de los Materiales, Universidad de Sevilla*, (2003).
- 46 D.G. White, "State of the North American P/M industry – 2001", *Int. J. Powder Metall.*, 37 (4) (2001); 33-41.
- 47 M. Bulger, "State of the North American P/M Industry – 2012". Disponible en <http://www.mpif.org/intropm/2012%20soi.pdf>
- 48 A. Canakci, T. Varol and C. Nazik, "Effects of amount of methanol on characteristics of mechanically alloyed Al-Al₂O₃ composite powders", *Materials Technology*, 27 (4) (2012), 320-327.
- 49 F.A. Nargesi, R.A. Khosroshahi and N.P. Ahmadi, "The influence of process control agent (P.C.A)'S state on expedition of mechanical alloying of nanostructure γ alloy", *International Journal of Engineering, Transactions B: Applications*, 23 (2) (2010), 139-146.

- 50 B.V. Neamt, O. Isnard, I. Chicinas, F. Popa, O. Geoffroy and V. Pop, "The influence of processing parameters on the magnetic properties of the nanocrystalline soft magnetic composites based on Ni 3Fe", *Materials Science Forum*, 672 (2011), 187-190.
- 51 S. Alamolhoda, S. Heshmati-Manesh, A. Ataie and A. Badiei, "Effect of AlCl₃ Addition in Processing of TiAl-Al₂O₃ Nano-composite via Mechanical Alloying", *Advances Materials Research*, 264-265 (2011), 626-630.
- 52 J. Victoria-Hernández, D. Hernández-Silva and M. Vite-Torres, "Microstructural characterization and sliding wear behavior of ultra high carbon steels processed by mechanical alloying", *Wear*, 267 (1-4) (2009), 340-344.
- 53 T. Ohno and M. Kubota, "Effect of the mechanical milling process condition on hardness of pure titanium", *Nihon Kikai Gakkai Ronbunshu, A Hen/Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Part A*, 77 (779) (2011), 1032-1036.
- 54 S.G. Zhu, C.X. Wu and Y.L. Luo, "Effects of stearic acid on synthesis of nanocomposite WC-MgO powders by mechanical alloying", *Journal of Materials Science*, 45 (7) (2010), 1817-1822.
- 55 A. Nouri, P.D. Hodgson and C. Wen, "Study on the role of stearic acid and ethylene-bis-stearamide on the mechanical alloying of a biomedical titanium based alloy", *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 41 (6) (2010), 1409-1420.
- 56 J.J. Shah et al., "The ASU Features Testbed: An Overview", *Proceedings of the ASME International Computers in Engineering Conference and Exhibition*, Boston, MA, 1(1991), 233-241.
- 57 V.K. Lindroos and M.J. Talvitie, "Recent advances in metal matrix composites", *Journal of Materials Processing Tech.*, 53 (1-2) (1995), 273-284.
- 58 H.E. Deve and C. McCullough, "Continuous-fiber reinforced composites: A new generation", *JOM*, 47 (7) (1995), 33-37.
- 59 T. Zhang, J.R.G. Evans and M.J. Bevis, "Control of orientation in short fibre-reinforced metal matrix composites", *International Journal of Powder Metallurgy (Princeton, New Jersey)*, 32 (4) (1996), 331-339.
- 60 W.D. Pollock, T.D. Bayha, F.E. Wawner, H.H. An and T.S. Luhman, "High temperature discontinuously reinforced, P/M aluminum composites", *Advances in Powder Metallurgy*, 3 (1989), 449-460.
- 61 Wm.J. Ulrich, "Practical considerations for fabricating aluminum P/M parts", *Progress in Powder Metallurgy*, 42 (1986), 535-556.
- 62 David P. Voss, "Powder metallurgy processing of high strength commercial aluminum", *Modern Developments in Powder Metallurgy*, 13 (1981), 467-481.
- 63 H.-C. Shih, N.-J. Ho and J.C. Huang, "Precipitation behaviors in Al-Cu-Mg and 2014 aluminum alloys", *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 27 (9) (1996), 2479-2494.
- 64 J.C. LaSalle, R.L. Bye, D. Raybould and S.K. Das, "Quench rate sensitivity in RS/PM aluminum-lithium alloys", *Advances in Powder Metallurgy*, 3 (1989), 225-236.
- 65 R. Sagar, P.K. Madan, M. Kumar and S. Sachdeva, "Isostatic compaction of silicon nitride reinforced aluminum", *Advances in Powder Metallurgy*, 9 (1992), 45-56.
- 66 U.V. Bhanuprasad, R.B.V. Bhat, A.K. Kuruvilla, K.S. Prasad, A.B. Randey and Y.R. Mahajan, "P/M processing of Al-SiC composites", *International Journal of Powder Metallurgical (Princeton New Jersey)*, 27 (3) (1991), 227-235.
- 67 F. Bonollo, L. Ceschini and G.L. Garagnani, "Mechanical and Impact Behaviour of (Al₂O₃)p/2014 and (Al₂O₃)p/6061 Al Metal Matrix Composites in the 25-200 °C Range", *Applied Composite Materials*, 4 (3) (1997), 173-185.
- 68 T. Das, P.R. Munroe and S. Bandyopadhyay, "The effect of Al₂O₃ particulates on the precipitation behavior of 6061 aluminium-matrix composites", *Journal of Materials Science*, 31 (20) (1996), 5351-5361.
- 69 M. Lieblisch, J.L. González-Carraco and G. Caruana, "Thermal stability of an Al/Ni₃Al composite processed by powder metallurgy", *Intermetallics*, 5 (7) (1997), 515-524.
- 70 D.L. Erich, "Metal-matrix composites: problems, applications, and potential in the P/M industry", *Progress in Powder Metallurgy*, 42 (1986), 45-65.
- 71 J.S. Zhang, X.J. Liu, H. Cui, Z.Q. Sun and G.L. Chen, "Microstructure and properties of spray-deposited 2014 + 15 vol pct SiC particulate reinforced metal matrix composite", *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 28 (5) (1997), 1261-1269.

-
- 72 F.H. Froes, C. Suryanarayana, P.R. Taylor, C.M. Ward-Close and P. Goodwin, "Synthesis of advanced lightweight metals by powder metallurgy techniques", *Powder Metallurgy*, 39 (1) (1996), 63-65.
- 73 A. Mortensen and I. Jin, "Solidification processing of metal matrix composites", *International Materials Reviews*, 37 (3) (1992), 101-128.
- 74 R.A. Karnesky, L. Meng and D.C. Dunand, "Strengthening mechanisms in aluminum containing coherent Al₃Sc precipitates and incoherent Al₂O₃ dispersoids", *Acta Materialia*, 55 (4) (2007), 1299-1308.
- 75 H. Uozumi, K. Kobayashi, K. Nakanishi, T. Matsunaga, T. Shinozaki, H. Sakamoto, T. Tsukada and M. Yoshida, "Fabrication process of carbon nanotube/light metal matrix composites by squeeze casting", *Materials Science and Engineering A*, 495 (1-2) (2008), 282-287.
- 76 S.K. Thakur, T.S. Srivatsan and M. Gupta, "Synthesis and mechanical behavior of carbon nanotube-magnesium composites hybridized with nanoparticles of alumina", *Materials Science and Engineering A*, 466 (1-2) (2007), 32-37.
- 77 T. Honma, K. Nagai, A. Katou, K. Arai, M. Suganuma and S. Kamado, "Synthesis of high-strength magnesium alloy composites reinforced with Si-coated carbon nanofibres", *Scripta Materialia*, 60 (6) (2009), 451-454.
- 78 A.F. Zimmerman, G. Palumbo, K.T. Aust and U. Erb, "Mechanical properties of nickel silicon carbide nanocomposites", *Materials Science and Engineering A*, 328 (1) (2002), 137-146.
- 79 J. Ye, B.Q. Han, Z. Lee, B. Ahn, S.R. Nutt and J.M. Schoenung, "A tri-modal aluminum based composite with super-high strength", *Scripta Materialia*, 53 (5) (2005), 481-486.
- 80 E.M. Sharifi and F. Karimzadeh, "Wear behavior of aluminum matrix hybrid nanocomposites fabricated by powder metallurgy", *Wear*, 271 (7-8) (2011), 1072-1079.
- 81 M. Tavoosi, F. Karimzadeh and M.H. Enayati, "Wear behaviour of Al-Al₂O₃ nanocomposites prepared by mechanical alloying and hot pressing", *Materials Science and Technology*, 26 (9) (2010), 1114-1119.
- 82 D. Poirier, R.A.L. Drew, M.L. Trudeau and R. Gauvin, "Fabrication and properties of mechanically milled alumina/aluminum nanocomposites", *Materials Science and Engineering A*, 527 (29-30) (2010), 7605-7614.
- 83 J. Liu, C. Suryanarayana, D. Ghosh, G. Subhash and L. An, "Synthesis of Mg-Al₂O₃ nanocomposites by mechanical alloying", *Journal of Alloys and Compounds*, 563 (2013), 165-170.
- 84 K. Okada, S. Kikuchi, T. Ban and N. Otsuka, "Difference of mechanochemical factors for Al₂O₃ powders upon dry and wet grinding", *Journal of Materials Science and Letters*, 11(12) (1992), 862-864.
- 85 A. Bellosi, F. Montverde, S. Botti and S. Martelli, "Development and characterization of nanophase Si₃N₄-based ceramics", *Materials Science Forum*, 235-238 (PART 1) (1997), 255-260.
- 86 T. Yamazaki, K. Terayama, T. Shimazaki and K. Sugimoto, "Mechanical alloying between Ni powder and liquid Ga", *Journal of Materials Science Letters*, 16(16) (1997), 1357-1359.
- 87 C.-L. Ye, D. Chen and H.-Y. Liu, "Study on synthesis of ZnFe₂O₄ nanocrystal by solid-liquid reaction ball milling assisted by ultrasonic", *Rengong Jingti Xuebao/Journal of Synthetic Crystals*, 40(1) (2011), 132-138+149.
- 88 Q. Hou, Z.-C. Shi, R.-H. Fan, L.-C. Ju, "Cryomilling and Characterization of Metal/ceramic Powder", *Key Engineering Materials*, 512-515 (2012), 127-131.
- 89 J.S. Benjamin, "Mechanical Alloying", *Scientific American*, 234(5) (1976), 40-48.
- 90 C.C. Koch, "The synthesis and structure of nanocrystalline materials produced by mechanical attrition", *Nanostructured Materials*, 2(2) (1993), 109-129.
- 91 C. Suryanarayana, "Nanocrystalline materials", *International Materials Reviews*, 40(2) (1995), 41-64.
- 92 H. Abdoli, E. Salahi, H. Farnoush and K. Pourazrang, "Evolutions during synthesis of Al-AlN-nanostructured composite powder by mechanical alloying", *Journal of Alloys and Compounds*, 461 (2008), 166-172.
- 93 A.S. Bolokang and M.J. Phasha, "Formation of titanium nitride produced from nanocrystalline titanium powder under nitrogen atmosphere", *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 28 (2010), 610-615.
- 94 R. Chater, M. Bououdina, D. Chaaibi and H. Abbas, "Synthesis and magnetization studies of nanopowder Fe₇₀Ni₂₀Cr₁₀ alloys prepared by high energy milling"
- 95 Y. Ni, C. Ke, B. Han and N. Li, "Preparation of MgAl₂O₄-C nanopowder by mechanical alloying", *Kuei Suan jen Hsueh Pao/Journal of the Chinese Ceramic Society*, 40(1) (2012), 137-144.
- 96 B.P. Dolgin, M.A. Vanek, T. McGory and D.J. Ham, "Mechanical alloying of Ni, CO, and Fe with Ti. Formation of an amorphous phase", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 87(3) (1986), 281-289.

- 97 M.O. Lai and L. Lu. *Mechanical alloying*, (Boston, MA: Kluwer Academic Publishers, 1998).
- 98 L. Takacs In: C. Suryanarayana et al., editors, *Processing and properties of nanocrystalline materials*, (Warrendale, PA: TMS, 1996), 453-464.
- 99 Gavrilov D, Vinogradov O, Shaw WJD. In: Poursartip A, Street K, editors. Proc. Inter. Conf. on Composite Materials, ICCM-10, vol. III. Woodhead Publishing, 1995, p. 11.
- 100 C. Suryanarayana, G.-H. Chen and F.H.(S.) Froes, "Milling maps for phase identification during mechanical alloying", *Scripta Metallurgica et Materiala*, 26 (11) (1992), 1727-1732.
- 101 C. Machio, H.K. Chikwanda and S. Chiksha, "Effect of process control agent (PCA) on the characteristics of mechanically alloyed Ti-Mg powders", *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 111 (3) (2011), 149-153.
- 102 A. Nouri, P.D. Hodgson and C.E. Wen, "Effect of process control agent on the porous structure and mechanical properties of a biomedical Ti-Sn-Nb alloy produced by powder metallurgy", *Acta Biomaterialia*, 6 (2010), 1630-1639.
- 103 R. Juárez, J.J. Suñol, R. Berlanga, J. Bonastre and L. Escoda, "The effects of process control agents on mechanical alloying behavior of a Fe-Zr based alloy", *Journal of Alloys and Compounds*, 434-435 (2007), 472-476.
- 104 Y.F. Zhang, L. Lu and S.M. Yap, "Prediction of the amount of PCA for mechanical milling", *Journal of Materials Processing Technology*, 89-90 (1999), 260-265.
- 105 T. Ohno and M. Kubota, "Effect of mechanical milling atmosphere on hardness and constituent phases of pure titanium", *Keikinzoku/Journal of Japan Institute of Light Metals*, 60 (12) (2010), 647-653.
- 106 J. Huot, M.-L. Tremblay and R. Schulz, "Synthesis of nanocrystalline hydrogen storage materials", *Journal of Alloys and Compounds*, 356-357 (2003), 603-607.
- 107 Y. Chen and J. Williams, "Hydriding reactions induced by ball milling", *Materials Science Forum*, 225-227 (PART 2) (1996), 881-888.
- 108 D.A. Small, G.R. MacKay and R.A. Dunlap, "Hydriding reactions in ball-milled titanium", *Journal of Alloys and Compounds*, 284 (1-2) (1999), 312-315.
- 109 A. Calka, J.S. Williams and P. Millet, "Synthesis of silicon nitride by mechanical alloying", *Scripta Metallurgica et Materiala*, 27 (12) (1992), 1853-1857.
- 110 K.N. Ishihara, K. Irie, F. Kubo, E. Yamasue and H. Okumura, "Mechanical milling of Fe-Li and Cu-Li systems and their nitrogen absorption properties", *Materials Science and Engineering A*, 448-451 (2007), 1067-1070.
- 111 S.D. Kaloshkin, I.A. Tomilin, G.A. Andrianov, U.V. Baldokhin and E.V. Shelekhov, "Phase transformations and hyperfine interactions in mechanically alloyed Fe-Cu solid solutions", *Materials Science Forum*, 235-238 (PART 2) (1997), 565-570.
- 112 G. Heinicke, *Tribochemistry*, (Berlin, Germany: Akademie Verlag, 1984).
- 113 P.G. McCormick, "Application of mechanical alloying to chemical refining (overview)", *Materials Transactions, JIM*, 36 (2) (1995), 161-169.
- 114 J. Zhang, G. Xu, Y. Xu and Y. He, "Synthesis of amorphous Ti₅₀Al₅₀ by mechanical alloying", *Key Engineering Materials*, 531-532 (2013), 490-495.
- 115 M.A. Nowroozi, K. Janghorban, B. Hashemi, A.H. Taghvaei and S. Maleksaeedi, "Microstructural evolution and amorphous phase formation of Fe₄₂Ni₂₈Zr₈Ta₂B₁₀C₁₀ alloy produced by mechanical alloying", *Powder Technology*, 233 (2013), 255-260.
- 116 Y. Hu, Y. Shen, B. Li, R. Ding and Y. Guo, "Ti-Al amorphous composite coating prepared by mechanical alloying method", *Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng/Rare Metal Materials and Engineering*, 42 (1) (2013), 171-175.
- 117 CC. Koch In: Cahn RW editor, *Processing of metals and alloys, vol. 15 of materials science and technology - a comprehensive treatment*, (Weinheim, Germany: VCH Verlagsgesellschaft GmbH, 1991), 193-245.
- 118 C. Suryanarayana, *Bibliography on mechanical alloying and milling*, (Cambridge, UK: Cambridge International Science Publishing, 1995).
- 119 C. Suryanarayana, "Recent advances in the synthesis of alloy phases by mechanical alloying/milling", *Metals and Materials International*, 2 (4) (1996), 195-209.
- 120 M.O. Lai and L. Lu, *Mechanical alloying*, (Boston, MA: Kluwer Academic Publishers, 1998).
- 121 B.S. Murty and S. Ranganathan, "Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling", *International Materials Reviews*, 43 (3) (1998), 101-141.

-
- 122 J.R. Thompson and C. Politics, "Formation of amorphous Ti-Pd alloys by mechanical alloying methods", *Europhysics Letters*, 3 (2) (1987), 199-205.
- 123 P.H. Shingu, B. Huang, S.R. Nishitani and S. Nasu, "Nano-meter Order Crystalline Structures of Al-Fe Alloys Produced by Mechanical Alloying", *Supplement of Transactions of the Japan Institute of Metals*, 29 (1988), 3-10.
- 124 A.K. Narayana Swamy, E. Shafirovich and C.V. Ramana, "Synthesis of one-dimensional Ga₂O₃ nanostructures via high-energy ball milling and annealing of GaN", *Ceramics International*, 39 (2013), 7223-7227.
- 125 Y.Z. Chen, A. Herz, Y.J. Li, C. Borchers, P. Choi, D. Raabe and R. Kirchheim, "Nanocrystalline Fe-C alloys produced by ball milling of iron and graphite", *Acta Materialia*, 61 (9) (2013), 3172-3185.
- 126 S. Shukla, D.T. Wu, H. Ramanarayan, D. Srolovitz and R.V. Ramanujan, "Nanocrystallization in driven amorphous materials", *Acta Materialia*, 61 (9) (2013), 3242-3248.
- 127 G. Zhang and D. Gu, "Synthesis of nanocrystalline TiC reinforced W nanocomposites by high-energy mechanical alloying: Microstructural evolution and its mechanism", *Applied Surface Science*, 273 (2013), 364-371.
- 128 S. Lala, B. Satpati, T. Kar and S.K. Pradhan, "Structural and microstructural characterizations of nanocrystalline hydroxyapatite synthesized by mechanical alloying", *Materials Science and Engineering C*, 33 (2013), 2891-2898.
- 129 C.C. Koch, "Synthesis of nanostructured materials by mechanical milling: Problems and opportunities", *Nanostructured Materials*, 9 (1-8) (1997), 13-22.
- 130 H.J. Fecht, E. Hellstern, Z. Fu and W.L. Johnson, "Nanocrystalline metals prepared by high-energy ball milling", *Metallurgical Transactions A*, 21 (9) (1990), 2333-2337.
- 131 C. Suryanarayana and F.H. Froes, "Nanocrystalline titanium-magnesium alloys through mechanical alloying", *Journal of Materials Research*, 5 (9) (1990), 1880-1886.
- 132 H. Kuwano, H. Ouyang and B. Fultz, "A Mössbauer spectrometry study of nanophase Cr-Fe synthesized by mechanical alloying: A measurement of grain boundary width", *Nanostructured Materials* 1 (2) (1992), 143-148.
- 133 J. Cintas, J.M. Montes, F.G. Cuevas and E.J. Herrera, "Heat-resistant bulk nanostructured P/M aluminium", *Journal of Alloys and Compounds*, 458 (1-2) (2008), 282-285.
- 134 L.M. Di and H. Bakker, "Phase transformation of the compound V₃Ga induced by mechanical grinding", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 3 (20) (1991), 3427-3432.
- 135 J. Eckert, J.C. Holzer III, C.E. Krill and W.L. Johnson, "Structural and thermodynamic properties of nanocrystalline fcc metals prepared by mechanical attrition", *Journal of Materials Research*, 7 (7) (1992), 1751-1761.
- 136 I. Börner and J. Eckert, "Structural properties and compositional dependence of grain size in heavily mechanically deformed nanophase NiAl", *Materials Science Forum*, 225-227 (PART 1) (1996), 377-382.
- 137 P.G. McCormick, V.N. Wharton and G.B. Schaffer In: Small WM editor, *Physical chemistry of powder metals production and processing*, (Warrendale, PA, 1989) 19-34.
- 138 S. Xi, J. Zhou, X. Wang and D. Zhang, "The reduction of CuO by Si during ball milling", *Journal of Materials Science Letters*, 15 (7) (1996), 634-635.
- 139 L. Takacs, "Combustive mechanochemical reactions with titanium, zirconium and hafnium", *Materials Science Forum*, 225-227 (PART 1) (1996), 553-558.
- 140 L. Takacs, "Metal-metal oxide systems for nanocomposite formation by reaction milling", *Nanostructured Materials*, 2 (3) (1993), 241-249.
- 141 P. Matteazzi and G. Le Caër, "Mechanically activated room temperature reduction of sulphides", *Materials Science and Engineering A*, 156 (2) (1992), 229-237.
- 142 J. Ding, T. Tsuzuki, P.G. McCormick and R. Street, "Ultrafine Co and Ni particles prepared by mechanochemical processing", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 29 (9) (1996), 2365-2369.
- 143 P.G. McCormick, V.N. Wharton, M.M. Reyhani and G.B. Schaffer In: D.C. Van Aken, G.S. Was, A.K. Ghosh editors, *Microcomposites and nanophase materials*, (Warrendale, PA: TMS, 1991), 65-79.
- 144 M. Pardavi-Horvath and L. Takacs, "Magnetic nanocomposites by reaction milling", *Scripta Metallurgica et Materialia*, 33 (10-11) (1995), 1731-1740.
- 145 P. Matteazzi, D. Basset, F. Miani and G. Le Caër, "Mechanosynthesis of nanophase materials", *Nanostructured Materials*, 2 (3) (1993), 217-229.

- 146 G.B. Schaffer and P.G. McCormick, "Reduction of metal oxides by mechanical alloying", *Applied Physics Letters*, 55 (1) (1989), 45-46.
- 147 G.B. Schaffer and P.G. McCormick, "Combustion synthesis by mechanical alloying", *Scripta Metallurgica*, 23 (6) (1989), 835-838.
- 148 G. Le Caër, P. Matteazzi and B. Fultz, "Microstructural study of mechanical alloying of Fe and Sn powders", *Journal of Materials Research*, 7 (6) (1992), 1387-1395.
- 149 S.N. Patankar, S.-Q. Xiao, J.J. Lewandowski and A.H. Heuer, "Mechanism of mechanical alloying of MoSi₂", *Journal of Materials Research*, 8 (6) (1993), 1311-1316.
- 150 E. Ivanov, T. Grigorieva, G. Golubkova, V. Boldyrev, A.B. Fasman, S.D. Mikhailenko and O.T. Kalinina, "Synthesis of nickel aluminides by mechanical alloying", *Materials Letters*, 7 (1-2) (1988), 51-54.
- 151 D.N. Travessa, K.R. Cardoso, W. Wolf, A.M. Jorge Jr. and W.J. Botta, "The formation of quasicrystal phase in Al-Cu-Fe system by mechanical alloying", *Materials Research*, 15 (5) (2012), 749-752.
- 152 F.L.V. De Sousa, P.C. Romio, T.A. Passos and S.J.G. De Lima, "Obtention of aluminium-quasicrystal composites by mechanical alloying", *Materials Science Forum*, 727-728 (2012), 281-286.
- 153 A.M. Shamah, S. Ibrahim and F.F. Hanna, "Formation of nano quasicrystalline and crystalline phases by mechanical alloying", *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (5) (2011), 2198-2202.
- 154 B. Avar and M. Gogebakan, "Synthesis of the quasi-crystalline phase in Al₆₃Cu₂₅Fe₁₂ powders prepared by mechanical alloying", *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 11 (10) (2009), 1460-1463.
- 155 N. Asahi, "Mechanical alloying of Al₇₀Pd₂₀Mn₁₀ elemental powder mixture", *Materials Science and Engineering A*, 226-228 (1997), 67-69.
- 156 M.G. Verón, A.M. Condó and F.C. Gennari, "Effective synthesis of Mg₂CoH₅ by reactive mechanical milling and its hydrogen sorption behavior after cycling", *International Journal of Hydrogen Energy*, 38 (2013), 973-981.
- 157 M. Erfanmanesh and S.R. Bakhshi, "Synthesis and Characterization of Nanocrystalline MoSi₂ by Mechanical Alloying and Heat Treating", *Journal of Cluster Science*, 24 (1) (2013), 133-143.
- 158 T. Ohtani, T. Maruyama and K. Ohshima, "Synthesis of copper, silver, and samarium chalcogenides by mechanical alloying", *Materials Research Bulletin*, 32 (3) (1997), 343-350.
- 159 E. Musu, G. Mura, G. Ligios and F. Delogu, "Formation of metastable solid solutions by mechanical alloying of immiscible Ag and Bi", *Journal of Alloys and Compounds*, 576 (2013), 80-85.
- 160 C.R. Clark, C. Wright, C. Suryanarayana, E.G. Baburaj and F.H. Froes, "Synthesis of Mg₂X (X = Si, Ge, or Sn) intermetallics by mechanical alloying", *Materials Letters*, 33 (1-2) (1997), 71-75.
- 161 T.R. Anantharaman and C. Suryanarayana, "Review: A decade of quenching from the melt", *Journal of Materials Science*, 6 (8) (1971), 1111-1135.
- 162 C. Suryanarayana, editor. *Non-equilibrium processing of materials*, (Oxford, Pergamon Press, 1999).
- 163 E. Musu, G. Mura, G. Ligios and F. Delogu, "Formation of metastable solid solutions by mechanical alloying of immiscible Ag and Bi", *Journal of Alloys and Compounds*, 576 (2013), 80-85.
- 164 A. Genç, M.L. Öveçoğlu, M. Baydoğan and S. Turan, "Fabrication and characterization of Ni-W solid solution alloys via mechanical alloying and pressureless sintering", *Materials and Design*, 42 (2012), 495-504.
- 165 A.V. Leonov, E. Szewczak, O.E. Gladilina, H. Matyja and V.I. Fadeeva, "Effect of Al content on structural changes in mechanically alloyed Al-Ti powder mixtures", *Materials Science Forum*, 235-238 (PART 1) (1997), 67-72.
- 166 Y. Ogino, S. Murayama and T. Yamasaki, "Influence of milling atmosphere on amorphization of chromium and Cr-Cu powders by ball milling", *Journal of The Less-Common Metals*, 168 (2) (1991), 221-235.
- 167 P. Boolchand and C.C. Koch, "Moessbauer spectroscopy study of nanoscale Ge-sn dispersions prepared by ball milling", *Journal of Materials Research*, 7 (10) (1992), 2876-2883.
- 168 C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling", *Progress in Materials Science*, 46 (2001), 1-184.
- 169 R.B. Schwarz, R.R. Petrich and C.K. Saw, "The synthesis of amorphous NiTi alloy powders by mechanical alloying", *Journal of Non-Crystalline Solid*, 76 (2-3) (1985), 281-302.
- 170 E. Gaffet, C. Louison, M. Harmelin and F. Faudot, "Metastable phase transformations induced by ball-milling in the CuW system", *Materials Science Engineering A*, 134 (C) (1991), 1380-1384.

-
- 171 E. Zhou, C. Suryanarayana and F.H. Froes, "Effect of premilling elemental powders on solid solubility extension of magnesium in titanium by mechanical alloying", *Materials Letters*, 23 (1-3) (1995), 27-31.
- 172 C. Suryanarayana and F.H. Froes, "Nanocrystalline titanium-magnesium alloys through mechanical alloying", *Journal of Materials Research*, 5 (9) (1990), 1880-1886.
- 173 J.Y. Huang, Y.K. Wu, A.Q. He and H.Q. Ye, "Direct evidence of nanocrystal enhanced complete mutual solubility in mechanical alloyed CoCu powders", *Nanostructured Materials*, 4 (3) (1994), 293-302.
- 174 H.X. Sui, M. Zhu, M. Qi, G.B. Li and D.Z. Yang, "The enhancement of solid solubility limits of AlCo intermetallic compound by high-energy ball mill", *Journal of Applied Physics*, 71 (6) (1992), 2945-2949.
- 175 J. Eckert, J.C. Holzer and W.L. Johnson, "Thermal stability and grain growth behavior of mechanically alloyed nanocrystalline Fe-Cu alloys", *Journal of Applied Physics*, 73 (1) (1993), 131-141.
- 176 P.J. Desre, "On the nanocrystalline to glass transition during ball milling", *Nanostructures Materials*, 4 (8) (1994), 957-963.
- 177 C. Gente, M. Oehring and R. Bormann, "Formation of thermodynamically unstable solid solutions in the Cu-Co system by mechanical alloying", *Physical Review B*, 48 (18) (1993), 13244-13252.
- 178 J.Y. Huang, Y.D. Yu, Y.K. Wu, D.X. Li and H.Q. Ye, "Microstructure and homogeneity of nanocrystalline Co-Cu supersaturated solid solutions prepared by mechanical alloying", *Journal of Materials Research*, 12 (4) (1997), 936-946.
- 179 G.B. Schaffer and P.G. McCormick, "Combustion synthesis by mechanical alloying", *Scripta Metallurgica*, 23 (6) (1989), 835-838.
- 180 F.H. Froes and J. Hebiesen, *Advances in powder metallurgy applications-a review*, Proceedings of the advanced particulate materials and processes, (MPIF, Princeton, USA, 1997) 1-23.
- 181 P.G. McCormick, V.N. Wharton and G.B. Schaffer, ed. Small WM, *Physical chemistry of powder metals production and processing*, (Warrendale, TMS, 1989).
- 182 J. Cintas, J.M. Montes, F.G. Cuevas and J.M. Gallardo, "Influence of PCA content on mechanical properties of sintered MA aluminium", *Materials Science Forum*, 514-516 (PART 2) (2006), 1279-1283.
- 183 C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling", *Progress in Materials Science*, 46 (1-2) (2001), 1-184.
- 184 T. Koyano, T. Takizawa, T. Fukunaga, U. Mizutani, S. Kamizuru, E. Kita and A. Tasaki, "Mechanical alloying process of Fe-Cr powders studied by magnetic measurements", *Journal of Applied Physics*, 73 (1) (1993), 429-433.
- 185 C. Suryanarayana, "Does a disordered γ -TiAl phase exist in mechanically alloyed TiAl powders?", *Intermetallics*, 3 (2) (1995), 153-160.
- 186 MPIF Standard No. 35, Material Standards for P/M Structural Parts, Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, 1990.
- 187 American Society of Metals, Metals Handbook, Vol. 7, Powder Metallurgy, ASM, Metals Park, OH, 1984.
- 188 H.G. Salem, Y. Zakaria, A. Sayed and M. Johnsson, "Influence of spark plasma sintering on the mechanical behavior of micro and nano AA2124 powders", *TMS Annual Meeting*, (2013), 805-810.
- 189 K.S. Mohammed, A. Rahmat and K.R. Ahmad, "Sintering Behavior and Microstructure Evolution of Mechanically Alloyed W-Bronze Composite Powders by Two-step Ball Milling Process", *Journal of Materials Science and Technology*, 29 (1) (2013), 59-69.
- 190 M. Hebda, S. Gadek' and J. Kazior, "Influence of the mechanical alloying process on the sintering behaviour of Astaloy CrM powder mixture with silicon carbide addition", *Archives of Metallurgy and Materials*, 57 (3) (2012), 733-743.
- 191 W.-S. Jung, "Synthesis of aluminum nitride powder from δ -alumina nanopowders under a mixed gas flow of nitrogen and hydrogen", *Ceramics International*, 28 (2012), 871-874.
- 192 Y. Qiu and L. Gao, "Nitridation reaction of aluminum powder in flowing ammonia", *Journal of the European Ceramic Society*, 23 (2003), 2015-2022.
- 193 T. Sakurai, O. Yamada and Y. Miyamoto, "Combustion synthesis of fine AlN powder and its reaction control", *Materials Science and Engineering A*, 416 (2006), 40-44.
- 194 Y. Kameshima, M. Irie, A. Yasumori and K. Okada, "Low temperature synthesis of AlN by addition of various Li-salts", *Journal of the European Ceramic Society*, 24 (2004), 3801-3806.

- 195 A.L. Molisani and H.N. Yoshimura, "Low-temperature synthesis of AlN powder with multicomponent additive systems by carbothermal reduction-nitridation method", *Materials Science Forum*, 660-661 (2010), 658-663.
- 196 K.Y. Wang, P.G. Zhang, L.C. Zhang and S.M. Guo, "Synthesis of AlN nanowhiskers", *Journal of Materials Research*, 25 (9) (2010), 1771-1777.
- 197 T. Ide, K. Komeya, T. Meguro and J. Tatami, "Synthesis of AlN powder by carbothermal reduction-nitridation of various Al₂O₃ powders with CaF₂", *Journal of the American Ceramic Society*, 82 (11) (1999), 2993-2998.
- 198 J. Bermudo and M.I. Osendi, "Study of AlN and Si₃N₄ powders synthesized by SHS reactions", *Ceramics International*, 25 (1999), 607-612.
- 199 C.L. Yeh and E.W. Liu, "Effects of Si₃N₄ addition on formation of aluminum nitride by self-propagating combustion synthesis", *Journal of Alloys and Compounds*, 433 (2007), 147-153.
- 200 V. Rosenband and Alon Gany, "Activated self-propagating high-temperature synthesis of aluminum and titanium nitrides", *Experimental Thermal and Fluid Science*, 31 (2007), 461-467.
- 201 X. Yan, Y. Dong, H. Li, J. Gong and C. Sun, "Synthesis of aluminum nitride thin films by filtered arc ion plating deposition", *Materials Letters*, 64 (2010), 1261-1263.
- 202 M. Yamada, T. Yasui, M. Fukumoto and Takahashi, "Nitridation of aluminum particles and formation process of aluminum nitride coatings by reactive RF plasma spraying", *Thin Solid Films*, 515 (2007), 4166-4171.
- 203 I. Shishkovsky, Yu. Morozov, I. Yadroitsev and I. Smurov, "Titanium and aluminum nitride synthesis via layer by layer LA-CVD", *Applied Surface Science*, 255 (2009), 9847-9850.
- 204 M. Radwan and M. Bahgat, "A modified direct nitridation method for formation of nano-AlN whiskers", *Journal of Materials Processing Technology*, 181 (2007), 99-105.
- 205 Y. Kameshima, M. Irie, A. Yasumori and K. Okada, "Mechanochemical effect on low temperature synthesis of AlN by direct nitridation method", *Solid State Ionics*, 172 (2004), 185-190.
- 206 R. Collengues, J.C. Gilles and A.M. Lejus, *Bulletin of Soc. Chim. Fr.*, 11-12 (1962), 2113-.
- 207 M. Hoch and N.K. Manikantan, "Preparation and characterization of ultrafine powders of refractory nitrides – 1. AlN and Si₃N₄", *Am Ceram Soc Bull*, 58 (2) (1979), 187-190.
- 208 J. Rocherulle, C.N.R.S. Rennes, J. Guyader, P. Verdier and Y. Laurent, "SYNTHESE ET REACTIVITE DU NITRURE D'ALUMINIUM OBTENU PAR ACTION D'AMMONIAC SUR L'ALUMINE. | [Synthesis and Reactivity of Aluminum Nitride Obtained by Action of Ammonia on Alumina.]", *Revue internationale des hautes temperatures et des refractaires* 22 (2) (1985), 83-85.
- 209 M. Thual, O. Regreny, J.M. Haussonne, J. Guyader, P. Verdier, Y. Laurent, J. Jarrige, J.P. Mexmain and J. P. Michelet, Proceedings of the 2nd International Conference on Passive Components: Materials, Technologies, Processing, Paris, November, 1987, pp18-20, in French, (1987).
- 210 I. Kimura, N. Hotta, H. Nukui, N. Saito and S. Yasukawa, "Synthesis of fine AlN powder by vapour-phase reaction", *Journal of Materials Science Letters*, 7 (1) (1988), 66-68.
- 211 I. Kimura, N. Hotta, H. Nukui, N. Saito and S. Yasukawa, "Particulate characteristics and deposition features of fine AlN powder synthesized by vapour-phase reaction", *Journal of Materials Science*, 24 (11) (1989), 4076-4079.
- 212 K.G. Nickel, R. Riedel and G. Petzow, "Thermodynamic and experimental study of high-purity aluminum nitride formation from aluminum chloride by chemical vapor deposition", *Journal of American Ceramic Society*, 72 (10) (1989), 1804-1810.
- 213 T. Xie, X.Y. Yuan, G.S. Wu, Y. Li, X.X. Xu, G.W. Meng and L.D. Zhang, "Synthesis, characterization and photoluminescence of aluminium nitride nanopowders through an AlCl₃ aided cvd route", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16 (9) (2004), 1639-1644.
- 214 B. Armas, M. de Icaza Herrera and F. Sibieude, "Deposition of aluminium nitride coatings using a cold Wall CVD reactor", *Surface & Coatings Technology*, 123 (2) (2000), 199-203.
- 215 A.P. Huang, G.J. Wang, S.L. Xu, M.K. Zhu, G.H. Li, B. Wang and H. Yan, "Oriented AlN films prepared with solid AlCl₃ source by bias assisted Cat-CVD", *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, 107 (2) (2004), 161-165.
- 216 M.-C. Wang, N.-C. Wu, M.-S. Tasi and H.-S. Liu, "Preparation and characterization of AlN powders in the AlCl₃-NH₃-N₂ system", *Journal of Crystal Growth*, 216 (1) (2000), 69-79.
- 217 G.P. Vissokov and L.B. Brakalov, "Chemical preparation of ultra-fine aluminium nitride by electric-arc plasma", *Journal of Materials Science*, 18 (7) (1983), 2011-2016.

-
- 218 K. Baba, N. Shohata and M. Yonezawa, "Synthesis and properties of ultrafine AlN powder by rf plasma", *Applied Physics Letters*, 54 (23) (1989), 2309-2311.
- 219 G.P. Johnston, R.E. Muenchausen, D.M. Smith and S.R. Foltyn, "Reactive Laser Ablation Synthesis of Nanosize Aluminum Nitride", *Journal of the American Ceramic Society*, 75 (12) (1992), 3465-3468.
- 220 M. Yokota, S. Yagyu, K. Majima and H. Nagai, "Preparation of ultra-fine aluminium nitride by gas phase reaction", *Funtai Oyobi Fumatsu Yakin/Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, 38 (3) (1991), 382-385.
- 221 K. Itatani, K. Sano, F.S. Howell, A. Kishioka and M. Kinoshita, "Some properties of aluminium nitride powder synthesized by low-pressure chemical vapour deposition", *Journal of Materials Science*, 28 (6) (1993), 1631-1638.
- 222 G. Zhang and D. Gu, "Synthesis of nanocrystalline TiC reinforced W nanocomposites by high-energy mechanical alloying: Microstructural evolution and its mechanism", *Applied Surface Science*, 273 (2013), 364-371.
- 223 Y.Z. Chen, A. Herz, Y.J. Li, C. Borchers, P. Choi, D. Raabe and R. Kirchheim, "Nanocrystalline Fe-C alloys produced by ball milling of iron and graphite", *Acta Materialia*, 61 (9) (2013), 3172-3185.
- 224 M. Zakeri, M.R. Rahimipour and B. Jamal Abbasi, "Mechanochemical synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite via mechanical alloying", *Materials Technology*, 28 (3) (2013), 159-164.
- 225 P. Urban, F.G. Cuevas, J.M. Montes and J. Cintas, "Effect of boron on the amorphization of Fe-Si alloys by mechanical alloying", *Materials Science Forum*, 730-732 (2013), 739-744.
- 226 J. Zhang, G. Xu, Y. Xu and Y. He, "Synthesis of amorphous Ti₅₀Al₅₀ by mechanical alloying", *Key Engineering Materials*, 531-532 (2013), 490-495.
- 227 N.Q. Wu, "Amorphization of Al₄C₃ by mechanical milling", *Journal of Materials Science Letters*, 16 (22) (1997), 1810-1812.
- 228 A.A. Novakova, O.V. Agladze, S.V. Sveshnikov and B.P. Tarasov, "Supersaturated solid solutions and metastable phases formation through different stages of mechanical alloying of FeTi", *Nanostructured Materials*, 10 (3) (1998), 365-374.
- 229 K.Y. Wang, T.D. Shen, H.G. Jiang, M.X. Quan and W.D. Wei, "Structural evolutions of Ni-Ti systems caused by mechanical alloying in different atmospheres", *Materials Science and Engineering A*, 179-180 (1) (1994), 215-219.
- 230 W. Rydin, D. Maurice and T.H. Courtney, "Milling dynamics: Part I Attritor", *Met. Trans. A-Phys. Met. Mater. Sc.*, 24 (1993), 175-185.
- 231 M. Espigares, "Obtención, procesamiento y caracterización de aleaciones Al-5Ti preparadas por aleado mecánico bajo atmósfera de aire". Proyecto Fin de Carrera, Escuela Superior de Ingenieros, Sevilla, (1997).
- 232 J. Strittmatter, "Desarrollo de materiales industriales por métodos pulvimetalúrgicos". Proyecto Fin de Carrera, Escuela Superior de Ingenieros, Sevilla, (1994).
- 233 METALS HANDBOOK, VOL 7 "Powder metallurgy" ed. ASM, USA, (1995)
- 234 Polvos para uso en pulvimetalurgia. Tomas de muestras. UNE-EN 23954:1998.
- 235 MPIF Standar 01, "Sampling finished lots of metal powders" Standar test methods for metal powders and powder metallurgy products, MPIF, Princeton, New Jersey, USA, (2002).
- 236 M.F. Chaves Chaves. Manual de laboratorio. Proyecto fin de Carrera, Departamento de Ingeniería Mecánica y de los Materiales, Universidad de Sevilla (2000).
- 237 ASTM B213-97. "Standard test method for flow rate of metal powders" Annual Book of ASTM Standards, 02.05, Philadelphia, USA, (2003).
- 238 ASTM B212-99. "Standard test method for apparent density of free-flowing metal powders using the hall flowmeter funnel" Annual Book of ASTM Standards, 02.05, Philadelphia, USA, (2003).
- 239 MPIF Standard 04, "Determination of Apparent Density of Free-Flowing Metal Powders Using the Hall Apparatus".
- 240 ASTM B527-93(2000), "Standard test method for determination of tap density of metallic powders and compounds" Annual Book of ASTM Standards, 02.05, Philadelphia, USA, (2003).
- 241 MPIF Standard 46, "Determination of Tap Density of Metal Powders".
- 242 MPIF Standar 45. "Determination of compressibility of metal powders" Standar test methods for metal powders and powder metallurgy products, MPIF, Princeton, New Jersey, USA, (2002).

-
- 243 ASTM B331-95(2002). "Standard Test Method for Compressibility of Metal Powders in Uniaxial Compaction" Annual Book of ASTM Standards, 02.05, Philadelphia, USA, (2003).
 - 244 J.S. Hirschhorn, *Introduction to powder metallurgy* (New York, APMI, 1969).
 - 245 W.J. Huppmann, K. Dalal, P. Wellner and G. Elssner, "Metallographic characterization of PM materials" *Powder Met.*, 26 (1) (1983), 23-30.
 - 246 J.M. Gonzalez, "Contribución al estudio de la consolidación de polvos metálicos mediante presión en frío" Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, (1979).
 - 247 J.M. Gallardo, "Fabricación de aceros rápidos por procedimientos pulvimetalúrgicos" Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, (1985).
 - 248 MPIF Standar 10. "Preparing and evaluating tensile specimens of powder metallurgy materials" Standar test methods for metal powders and powder metallurgy products, MPIF, Princeton, New Jersey, USA, (2002).
 - 249 ASTM A370. "Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products" Annual Book of ASTM Standards, 01.01, Philadelphia, USA, (2003).
 - 250 MPIF Standar 43. "Determination of the apparent hardness of powder metallurgy products" Standar test methods for metal powders and powder metallurgy products, MPIF, Princeton, New Jersey, USA, (2002).
 - 251 ASTM E 10-01. "Standard Test Method for Brinell Hardness of Metallic Materials" Annual Book of ASTM Standards, 03.01, Philadelphia, USA, (2003).
 - 252 UNE-EN ISO 6506-1:2006. "Materiales metálicos. Ensayo de dureza Brinell" AENOR, España, (2006).
 - 253 D. Zientara, M.M. Bucko and J. Lis, "Alon-based materials prepared by SHS technique", *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2-3) (2007), 775-779.
 - 254 J. Peng and J. Binner, "Microwave ignited combustion synthesis of aluminium nitride", *Journal of Materials Science Letters*, 21 (3) (2002), 247-250.
 - 255 W. Khel, M. Bugajska and H.F. Fischmeister, "Internal or die wall lubrication for compaction of Al powders", *Powder Met.*, 26 (4) (1983), 221-227.
 - 256 L. Lu, M.O. Lai and S. Zhang, "Preparation of Al-based composite using mechanical alloying", *Key Eng. Mat.*, 104-107 (1995), 111-124.
 - 257 L. Guoxian, L. Zhimin, W. Erde and W. Zhongren, "Hot hydrostatic extrusion and microstructures of mechanically alloyed Al-4.9Fe-4.9Ni alloy", *Journal of Materials Processing Technology*, 55 (1) (1995), 37-42.
 - 258 P.B. Desch, R.B. Schwarz and P. Nash, "Mechanical alloying to produce L₁₂ phases in the Al-Zr system", *Scripta Mater.*, 34 (1) (1996), 37-43.
 - 259 E.J. Herrera, J.A. Rodríguez and J.M. Gallardo, in Metal Matrix Composites VII, 8-9 December 1999, The Institute of Materials, London, UK.
 - 260 J.M. Gallardo, J.A. Rodríguez and E.J. Herrera, in MATCOMP'95, Eds. F. Paris / J. Cañas, Sevilla 1995, pp 133-138.
 - 261 J. Cintas, J.M. Montes, F.G. Cuevas and E.J. Herrera, "Influence of milling media on the microstructure and mechanical properties of mechanically milled and sintered aluminium", *Journal of Materials Science*, 40 (15) (2005), 3911-3915.
 - 262 J. Cintas, J.A. Rodríguez, J.M. Gallardo and E.J. Herrera, "Simplification of the processing of milled aluminium powder and mechanical evaluation properties", *Revista de Metalurgia*, 37 (1) (2001), 370-375.
 - 263 J.E. Hatch (ed.) "Aluminium: Properties and physical metallurgy", ASM, Metals Park, Ohio, USA; 248, 254, (1984).
 - 264 Y.T. Zhu and X. Liao, "Nanostructured metals: Retaining ductility", *Nature Materials*, 3 (6) (2004), 351-352.
 - 265 E. Ma, "Eight routes to improve the tensile ductility of bulk nanostructured metals and alloys", *JOM*, 58 (4) (2006), 49-53.
 - 266 J. Cintas, J.M. Montes, F.G. Cuevas and J.M. Gallardo, "Influence of PCA content on mechanical properties of sintered MA aluminium", *Materials Science Forum*, 514-516 (PART 2) (2006), 1279-1283.
 - 267 J. Cintas, F.G. Cuevas, J.M. Montes, E.S. Caballero and E.J. Herrera, "Strengthening of ultrafine PM aluminium using nano-sized oxycarbonitride dispersoides", *Materials Science and Engineering A*, 528 (28) (2011), 8286-8291.